

Міністерство освіти і науки України
Національний авіаційний університет

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЛЕВЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 665.7.038.5 (043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**Синергічні композиції інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин
для процесів обробки сталі**

05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ С.В.Левченко

Науковий керівник: Ледовських Володимир Михайлович, доктор хімічних наук,
професор

Київ 2020

АНОТАЦІЯ

Левченко С.В. Синергічні композиції інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин для процесів обробки сталі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів і захист від корозії. – Національний авіаційний університет, Київ, 2019.

Данна робота присвячена розробці технологічних рідин на основі синергічних сумішей ПАР і інгібіторів корозії для електроіскрового механічного методу підготовки сталевих поверхонь за допомогою електричних шліфувальних машин.

Методи обробки сталевих поверхонь і різання металів, передбачають використання технологічних мастильно-охолоджувальних рідин (МОР), до складу яких входять поверхнево-активні речовини (ПАР) та інгібітори корозії металів.

Використання індивідуальних представників інгібіторів і ПАР зазвичай не дозволяють отримувати високих показників ефективності. Більш ефективнішими є суміші, склад яких характеризуються синергізмом у дії їх компонентів.

Разом з цим на сьогодні недостатньо розвинуті дослідження, які присвячені з'ясуванню механізму дії високоефективних синергічних сумішей інгібіторів корозії металів та композиції ПАР, невизначені залежності їх ефективності від природи компонентів, а також від співвідношення їх концентрацій в розчинах. Недостатньо досліджений вплив добавок на якісні характеристики підготовлених поверхонь і енергетичні витрати процесу. Потребують розвитку дослідження, спрямовані на підвищення корозійної стійкості металів у післяопераційний період зберігання, на покращення захисних властивостей в подальшому нанесених лакофарбових покриттів.

Основні методи підготовки сталевих поверхонь (механічні, лазерні, плазмові, електроіскрові, електропроменеві і електроерозійні), мають суттєві

недоліки, пов'язанні зі значними енергетичними витратами, складністю обладнання, недостатньою якістю обробки, вимогами до геометричних форм об'єктів тощо, що, у свою чергу, обумовило необхідність розробки та дослідження нових технологічних методів в цьому напрямку.

Для вирішення основних завдань дисертаційної роботи використовувались наступні методи дослідження: масометричним методом визначали швидкість корозії сталі у водно-сольовому розчині і при додаванні інгібіторів та їх сумішей. Механізм дії інгібіторів і кінетику процесів електрохімічної корозії сталі досліджували шляхом зняття поляризаційних потенціостатичних катодних і анодних кривих. Дослідження морфології і складу поверхневих захисних плівок на поверхні сталі проводилось методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) і енергодисперсійним аналізом. Прискорені випробування корозійної стійкості сталі після обробки металів проводили в камері сольового туману (КСТ-1).

Показано, що для подовження терміну міжопераційного зберігання трубної сталі доцільним є використання оцинкованих обертових щіток, які забезпечують утворення на поверхні сталі Zn-протекторних осередків, що було підтверджено за допомогою лужного травлення 10% розчином NaOH і визначення цинку у розчині атомно-абсорбційним аналізом. Оцінку ефективності Zn-протекторного захисту сталі у водно-сольових розчинах (3% NaCl та модель водопровідної води) виконували масометричним методом.

При розробці синергічних композицій ПАР визначали поверхневий натяг водних розчинів окремих добавок і їх сумішей на приладі Ребіндера та мікротвердість сталі у стані поставки і після експозиції в розчинах ПАР та їх сумішей.

Показана доцільність застосування метод ізомолярних серій для дослідження механізму дії сумішей інгібіторів корозії і сумішей ПАР, а також залежності їх ефективності від концентрації і співвідношення компонентів у водно-сольових розчинах.

Порівняльні дослідження післяопераційної стійкості сталі, що зазнала електроіскровій механічній обробці оцинкованими обертовими щітками у

присутності розроблених і відомих МОР, виконували відповідно ГОСТ 20.57.406-81. Прискорені випробування ефективності дії Zn-протектора, а також його впливу на захисні характеристики лакофарбових покриттів виконували на зразках сталі Ст. 20, оброблених піскоструменевим, електроіскровим механічним методом сталевую і оцинкованою щіткою. Наносили чотиришарове лакофарбове покриття епоксидного, поліуретанового і алкідного типів, адгезію яких визначали методами відриву і решітчастих надрізів, перехідний опір – Тераометром Е6-13А.

Важливою задачею дослідження було цілеспрямоване розроблення синергічних композицій інгібіторів як складових технологічних рідин для процесів електроіскрової механічної обробки сталі з метою її захисту від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.

Для визначення умов утворення на поверхні сталі захисних фазових пасивуючих плівок і механізму дії індивідуальних інгібіторів, а також їх бінарних сумішей використовували діаграму Пурбе.

У фоновому водно-сольовому розчині за потенціалу сталі $E = -0,4\text{В}$ і $\text{pH } 7,3$ продуктами корозії є гідратовані катіони феруму(II). При підключуванні розчину до $\text{pH } 10$ відбувається перехід системи в область існування гідроксиду феруму(II), який не забезпечує ефективного антикорозійного захисту, що підтверджує хід анодної поляризаційної кривої.

Механізм інгібуючої дії нітрит-іона полягає в його адсорбції на поверхні сталі за наявності активної пари електронів на sp^2 -гібридній орбіталі атома нітрогену. Завдяки цьому відбувається гальмування анодної реакції корозії і призводить до зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень. За цих умов продуктами корозії є гідратовані іони Fe^{2+} , а оксидна пасивація можлива за більш позитивних потенціалів анодної поляризації вище $0,1\text{ В}$. За даними РЕМ на поверхні сталі виникають небезпечні осередки локальної корозії.

Встановлено, що інгібуючі властивості нітрит-іона значно зростають при підключуванні розчину до $\text{pH } 9-10$. За цих умов система $\text{Fe-H}_2\text{O}$ набуває термодинамічно стійкого стану гідратованих оксидів феруму(III) за рівнянням:

$Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$, що забезпечує ефективне гальмування корозії, що можна пояснити відновленням нітрит-іона за рахунок асиміляції електрона, який звільняється під час реакції фазового переходу від Fe^{2+} до гідроксиду феруму (III). У згоді з цим поляризаційні дослідження сталі у розчині в присутності нітрит-іону за рН 10 показали прискорення катодного процесу і одночасне гальмування анодної реакції корозії, а результати РЕМ засвідчили про рівномірну морфологію поверхні та відсутність пітингових корозійних уражень, а в поверхневій плівці спостерігається закономірне зниження вмісту нітрогену і зростання вмісту кисню.

Оксогалогеніди (GO_3^-) мають більш високі значення електродних потенціалів, порівняно з нітрит-іоном, тому навіть за рН 7,3 вони здатні відновлюватися, сильно прискорювати катодний процес і гальмувати анодну реакцію, що спричиняє значне зміщення потенціалу сталі у позитивну сторону. При цьому система $Fe-H_2O$ переходить у термодинамічно стійкий стан утворення гідратованих оксидів феруму(III). За даними РЕМ захисна фазова плівка має рівномірну морфологію та повну відсутність хлору в її складі, що підтверджує його відновлення.

Інгібуючі властивості індивідуальних силікатів і фосфатів пояснюються їх адсорбцією на металі і блокуванням поверхні нерозчинними солями силікатів і фосфатів з іонами Fe^{2+} , які утворюються на початкових стадіях корозії. Гідроліз фосфатів і силікатів призводить до підлужування розчину до рН 10-11 і одночасного зміщення потенціалу в бік позитивних значень, що сприяє переходу системи $Fe-H_2O$ в зону термодинамічної стійкості захисних гідратованих оксидів феруму(III). У згоді з цим за даними елементного аналізу захисні плівки містять значну кількість кисню і силіцію, що підтверджує наявність оксидів і силікатів у складі фазових плівок. Криві анодної поляризації містять зону пасивації в широкому діапазоні потенціалів.

Додавання окремих адсорбційних амінів до фонового розчину спричиняє підлужування середовища до рН 9,5 і зміщення потенціалу в бік позитивних значень. За цих умов відповідно до діаграми Пурбе система $Fe-H_2O$ переходить

у термодинамічно стійку форму гідратованих оксидів феруму(II), які помірно уповільнюють анодну реакцію корозії.

Отже, аналіз фазових плівок, утворених індивідуальними інгібіторами, показали їх недосконалість, а саме можливість утворення осередків пітінгової корозії, тому були розробили бінарні композиції оксоаніонів з сольовими пасиваторами або з адсорбційними амінами, які мають значно вищу інгібуючу ефективність порівняно з дією індивідуальних складових. Показано, що бінарні композиції інгібіторів з різним механізмом дії за оптимальних співвідношень концентрацій компонентів здатні утворювати захисні змішані фазові плівки гідратованих оксидів феруму(III) з рівномірною морфологією поверхні і відсутністю корозійних уражень.

Аналіз фазових плівок, утворених сумішами нітриту з силікатом і хлорату з силікатом, показали повну відсутність відповідно нітрогену і хлору у складі неметалевих фаз, що свідчить про відновний механізм дії оксоаніонів у складі синергічних композицій.

Масометричні вимірювання показали, що в бінарних композиціях оксоаніонів (NaNO_2 , KClO_3) з сольовими добавками (Na_2SiO_3 і Na_3PO_4) або органічними амінами (TEA і MEA) спостерігається явище синергізму, яке залежить від природи компонентів, а також від співвідношення молярних концентрацій складових і має екстремальний характер, що було встановлено за допомогою методу ізомолярних серії. Екстремум ефективності суміші нітриту з силікатом і фосфатом спостерігається при співвідношенні молярних концентрацій компонентів, як 1:2, а екстремум ефективності в суміші нітриту з триетаноламіном спостерігається за їх молярного співвідношення як 1:1.

Показано, що екстремуми ефективності бінарних синергічних сумішей зберігаються за різних сумарних молярних концентрацій компонентів, підвищених температур і агресивності середовища.

Результати поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки сталі показали в усіх випадках наявність зони пасивації в широкому діапазоні

потенціалів (0,8-1 В), мінімальних значень густини струму повної пасивації ($1-2 \cdot 10^{-6}$ А/см²), що свідчить про повний захист сталі від корозії.

За методом ізомолярних серій показано, що екстремальний характер від співвідношення концентрації компонентів мають характеристики пасивного стану металу (корозійний потенціал; потенціал пітінгоутворення; густина струму повної пасивації; струмовий показник швидкості корозії).

Наступний етап дослідження полягав у визначенні шляхів цілеспрямованого створення синергічних сумішей ПАР у складі технологічних рідин для процесу електроіскрової механічної підготовки поверхні сталі. Досліджували поверхневий натяг водних розчинів ПАР катіонного (тетранілу) і аніонного (сульфанола) типів, а також їх сумішей.

Індивідуальні ПАР здатні знижувати поверхневий натяг водних розчинів, але мають помірну ефективність. Подолання цього недоліку можливо за рахунок використання сумішей ПАР з різною полярністю функціональних груп, що призводить до взаємного притягання молекул ПАР і підвищення їх поверхневої концентрації.

Як показали дослідження за методом ізомолярних серій, суміші різнополярних ПАР створюють значно сильніший (синергічний) вплив на поверхневий натяг і мікротвердість сталі. Залежність цих чинників від співвідношення концентрацій аніоноактивного і катіоноактивного компонентів має екстремальний характер і максимальна ефективність досягається при співвідношенні молярних концентрацій сульфанола і тетранілу як 1:1. Це свідчить про визначальну роль притягальної міжмолекулярної взаємодії у поверхневих шарах молекул з різнойменними зарядами функціональних груп і, переважно, фізичний характер адсорбції. Показано, що подібні ефекти мають загальний характер і притаманні також іншим сумішам аніоно- з катіоноактивними ПАР.

Поверхневий натяг розчинів індивідуальних ПАР і їх синергічних сумішей за підвищених температур лінійно зменшується. Лінійні залежності енергії Гіббса від температури дозволили розрахувати термодинамічні функції змін

ентальпії (ΔH) і ентропії (ΔS) при адсорбції на межі поділу водний розчин – повітря, сульфонолу, тетранілу і їх сумішей в ізомолярних серіях. Термодинамічні величини ентропії і ентальпії екстремально зростають, а поверхневий натяг водних розчинів сумішей ПАР екстремально зменшується при однаковому молярному співвідношенні концентрації тетранілу і сульфонолу, як 1:1. В синергічному екстремумі досягається максимальна поверхнева активність сумішей ПАР, що вказує взаємним притяганням молекул з різнойменно-зарядженими функціональними групами. В екстремумі спостерігається максимальне значення ентропії, яка є рушійною силою процесу адсорбції.

Цілеспрямовано розроблені синергічні суміші ПАР (тетраніл і сульфонол) і інгібіторів корозії (нітрит та силікат) склали основу створення технологічних рідин для електроіскрового механічного методу підготовки сталевих поверхонь електричною шліфувальною машиною TSMI-150, робочим інструментом слугувала обертова дискова щітка зі сталі X18H9.

Між зразком сталі і інструментом накладали напругу 1,7 В при силі постійного струму 17 А і частоті обертання щітки 25с^{-1} . Ефект методу досягався за рахунок теплової дії іскрового електричного струму та механічної ударної дії кінців дротиків щітки на поверхню металу, внаслідок чого відбувалося м'яке руйнування поверхневих шарів металу. За допомогою спеціального дозатора в зону обробки подавали розроблену технологічну рідину МОР-НАУ, яка містила поверхнево-активні та інгібуючі композиції синергічної дії.

Показано, що внаслідок пластифікування поверхні сталі синергічними сумішами ПАР і зниження її мікротвердості відбувається зменшення енергетичних витрат процесів електроіскрової механічної обробки сталі на 30-40% і підвищення класу чистоти поверхні на 3 одиниці.

Створені технологічні рідини (МОР-НАУ) за своєю ефективністю у процесах обробки металів знаходяться на рівні сучасних промислових зразків або перевищують їх.

Перевага розроблених технологічних рідин полягає у тому, що завдяки явищам синергізму в сумішах ПАР і в композиціях інгібіторів їх ефективність залишається на високому рівні при зниженні робочих концентрацій у 8 разів.

Комерційна вартість 1 літра 5%-вого робочого розчину промислового зразка технологічної рідини СВК складає 2,5 грн., а вартість 1 літру 0,6% розчину створеного МОР-НАУ не перевищує 34 коп. при збереженні необхідної ефективної дії.

Однотимчасне використання протекторного і інгібіторного методів захисту призводить до виникнення синергізму між цими чинниками і до підвищення антикорозійної стійкості сталі навіть у сильно агресивному 3%-вому розчині NaCl. У фоновому водно-солевому розчині захист сталі забезпечується дією одного чинника – або Zn-протектору, або технологічної рідини МОР-НАУ.

Завершальний етап дисертаційної роботи був присвячений дослідженню захисних властивостей лакофарбових покриттів залежно від методів підготовки сталевих поверхонь.

Важливою задачею було визначення впливу електроіскрової механічної обробки сталі на адгезію та захисні властивості лакофарбових покриттів у порівнянні з піскоструменевою обробкою, а також оцінка ефективності поєднання протекторного і лакофарбового методів захисту металів від корозії.

Показано, що застосування оцинкованих щіток сприяє покращенню адгезії лакофарбових покриттів в умовах їх експонування в агресивному середовищі. Так, після витримки зразків у КСТ-1 протягом 720 годин адгезія лакофарбового покриття знизилася з 6 МПа до 5,5 МПа, у той час як при використанні піскоструменевого методу це зниження відбулося з 8 МПа до 4 МПа.

Встановлений ефект синергізму між протекторним і лакофарбовим методами захисту пояснюється наступними факторами. Важливим з них є синергічний ефект пасивації сталі між сумішшю інгібіторних складових МОР-НАУ і цинковим протектором. Разом з цим, важливу роль у підвищенні щільності лакофарбового покриття відіграє гідроксид цинку, який утворюється при зв'язуванні OH^- – іонів катодної реакції на сталі та іонів Zn^{2+} анодного

процесу на протекторі. У згоді з цим спостерігалось значно більше зростання у часі перехідного опору покриттів на зразках сталі, підготовлених електроіскровим механічним методом з використанням оцинкованих щіток порівняно зі зразками після піскоструменевої обробки, також підвищується міцність лакофарбового покриття епоксидного типу.

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Ledovskykh V.M., Vyshnevskaya Yu.P., Brazhnyk I.V., **Levchenko S.V.** Metal Surface Engineering Based on Formation of Nanoscaled Phase Protective Layers. *Springer Proceedings in Physics. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Application*. 2019. Vol. 221. P. 69–84. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні протикорозійної ефективності поверхневих фазових плівок, утворених синергічними композиціями інгібіторів різного механізму дії). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).
2. Ледовських В.М., **Левченко С.В.**, Тулаїнов С.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-солевих розчинах. *ФХММ*. 2013. Вип. 6. С. 107–111. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів-оксоаніонів з інгібітором адсорбційного типу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
3. Ledovskikh V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Metal surface modification for obtaining nano and sub-nanostructured protective layer. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 48, No 1. P. 186–191. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні високоефективних композицій інгібіторів оксидної та солевой пасивації та визначенні їх оптимального складу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).
4. Ledovskikh V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimisation of synergistic mixtures for corrosion protections of steel in neutral and acidic media. *Physico-chemical mechanism of materials*. 2016. No 5. P. 30–37. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів для захисту сталі в нейтральних та кислих середовищах та визначенні їх ефективності). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
5. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Електроіскровий механічний метод підготовки оцинкованими щітками сталевих поверхонь. *ФХММ*. 2017. № 2. Р. 109–114. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу протекторного захисту сталі, створеного під час електроіскрової механічної обробки сталі). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
6. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Синергічні ефекти у сумішах поверхнево-активних речовин під час механічної обробки металів. *ФХММ*. 2017. № 6. Р. 36–41. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів в сумішах ПАВ з протилежним зарядом функціональних груп). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

7. Ledovskykh V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Thermodynamic approach to purposeful design of synergistic inhibitive compositions for corrosion protection in aqueous saline medium. *Physico-chemical Mechanics of materials*. 2018. No 4. P.39-47. (*Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні уявлень щодо цілеспрямованого створення синергічних композицій інгібіторів корозії широкого спектру дії*). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
8. **Левченко С.В.**, Поляков С.Г., Ледовських В.М. Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхні трубної сталі при електроіскровій обробці. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Харків, 2005. № 16. С. 96–99. (*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу комбінованих добавок інгібіторів і ПАР на характеристики електроіскрової механічної обробки сталі та її корозійну стійкість в нейтральних середовищах*).
9. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. *Вісник НАУ*. Київ, 2008. № 4. С. 126–131. (*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні умов (електродний потенціал, рН) переходу металу у стійкий пасивний стан в нейтральних середовищах*).
10. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coating quality. *Proceedings of the National Aviation University*. 2015. No 4. P. 72–76. (*Особистий внесок здобувача полягає у встановленні ефекту синергізму між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі*).
11. Спосіб обробки поверхні сталі: пат. 67694 Україна: МПК F02C 7/30, C23F 11/18. № 201009795 заявл. 06.08.10; опубл.12.03.2012. Бюл. №5. 7 с. (*Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу застосування технологічних рідин на основі синергічних сумішей інгібіторів і ПАР для електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь, підготування патенту до друку*).
12. Спосіб протекторного захисту сталі від корозії: пат. 94182 Україна: МПК C23F11/00, C23F15/00. № 201309056; заявл. 19.07.13; опубл. 10.11.14, Бюл. № 21. 8 с. (*Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу нанесення Zn-протекторних осередків на поверхню металу, підготування патенту до друку*).
13. Ледовських В.М., **Левченко С.В.**, Поляков С.Г. Використання ПАР для електроіскрової обробки трубної сталі. *Проблеми хімотології: матеріали I міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 15 трав. 2006 р.). Київ, 2006. С. 45–48. (*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей ПАР на енергетичні витрати процесу електроіскрової механічної обробки та клас частоти поверхні сталі, секційна доповідь*).
14. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Целенаправленное создание ингибиторов для защиты стали в водно-солевых средах. *Проблеми хімотології: матеріали II міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 2 черв. 2008 р.). Київ, 2008. С. 150–152. (*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу інгібіторних добавок на характеристики пасивного стану сталі в нейтральних середовищах, пленарна доповідь*).

15. **Левченко С.В.,** Ледовских В.М., Поляков С.Г. Коррозионная стойкость стали при её электроискровой обработке. *Проблеми хімотології: матеріали III міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 20 черв. 2010 р.).* Київ, 2010. С. 149–152. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні впливу розчину 3% NaCl на корозійну стійкість сталі після електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).*
16. **Левченко С.В.,** Ледовських В.М. Цілеспрямована розробка змазуючих-охолоджуючих рідин для процесу електроіскрової обробки сталі. *ABIA-2011: збірник праць X міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 19 квіт. 2011 р.).* Київ, 2011. С. 26.29–26.33. *(Особистий внесок здобувача полягає у розробленні підходу щодо цілеспрямованого створення технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів і сумішей ПАР, секційна доповідь).*
17. **Levchenko S.,** Ledovskykh V. Electro-spark treatment of steel surfaces for varnish-paintwork quality improving. *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the VI world congress. (Kyiv, 23 sept. 2014).* Kyiv, 2014. P.5.1.13–5.1.16. *(Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу електроіскрової механічної обробки сталі на захисні властивості ЛФП, секційна доповідь).*
18. **Levchenko S.,** Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coatings quality. *Proceedings of the National Aviation University. 2015. Vol. 65, No 4. P. 72–76.* *(Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі після її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).*
19. Бідюк Р.О., **Левченко С.В.,** Ледовських В.М. Синергічні композиції ПАР та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі. *ABIA-2015: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 28 квіт. 2015 р.).* Київ, 2015. С. 26.5–26.9. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні залежностей поверхневої активності від співвідношення концентрацій аніоно – та катіоноактивних пар в їх бінарних сумішах, секційна доповідь).*
20. Михайлов С.Г., **Левченко С.В.,** Ледовських В.М. Вплив сумішей сольових пасиваторів і температури на корозію сталі у нейтральних водних розчинах. *ABIA-2015: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 28 квіт. 2015 р.).* Київ, 2015. С. 26.10–26.13. *(Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей сольових пасиваторів на корозійну і електрохімічну поведінку сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь).*
21. **Levchenko S.,** Ledovskih V. Electro-spark and mechanical method for preparation of steel surfaces and rise of their corrosive firmness. *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the the seven world congress. (Kyiv, 19 sept. 2016).* Kyiv, 2016. P. 5.3.5–5.3.9. *(Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності ефекту синергізму між інгібіторним і протекторним методами захисту сталі під час її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).*
22. Ledovskih V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimization of synergistic inhibitive compositions for the formation of corrosion-resistant nanostructured coatings. *Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016: The International research and practice conference. (Lviv, 24 aug. 2016).* Lviv, 2016. P. 335. *(Особистий внесок здобувача полягає у розробленні фазових неметалевих*

поверхневих плівок інгібіторів різного механізму дії для протикорозійного захисту сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь).

23. **Левченко С.В.,** Ледовських В.М. Підготовка сталевих поверхонь електроіскровим методом. *ABIA-2017: матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 19 квіт. 2017 р.). Київ, 2017. *(Особистий внесок здобувача полягає у доведенні утворення Zn-протекторних осередків на поверхні сталі під час її електроіскрової механічної обробки та їх вплив на корозійну стійкість сталі, пленарна доповідь).*

24. Tulainov S. **Levchenko S.,** Ledovskih V. Synergic mixtures protective action as the function of water-saline medium components nature and ratio of its concentration at corrosion of steel *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the fifth world congress.* (Kyiv, 25 sept. 2012). Kyiv, 2012. P. 4.2.5–4.2.9. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні синергічних ефектів в бінарних композиціях оксоаніонів з інгібіторами адсорбційного типу, пленарна доповідь).*

ANNOTATION

Levchenko S.V. Synergistic compositions of corrosion inhibitors and surfactants for steel processing. - The qualifying scientific work manuscript.

Thesis for scientific degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.14 - Chemical resistance of materials and corrosion protection. - National Aviation University, Kiev, 2019.

This work is dedicated to the development of technology liquids based on synergistic mixtures of surfactants and corrosion inhibitors for the electric-mechanical method of preparation of steel surfaces using electrical sanders.

Processing of steel surfaces and cutting of metals, involve a use of technological cutting fluids (lubricants-coolants), which contain surface-active compounds (surfactants) and metal corrosion inhibitors.

The use of individual representatives of inhibitors and surfactants generally do not allow to get high performance. More effective are use of mixtures, whose composition is characterized by a synergistic action of components.

Together with this, today's studies on the elucidation of the mechanism of action of synergistic mixtures of highly corrosion inhibitors and compositions with the surfactant are developed insufficiently, to be determined dependence of their effectiveness on components nature and on the ratio of its concentrations in solution.

Insufficiently investigated are also the additives influence on the qualitative characteristics of the prepared surfaces and energy costs of the process. Requires development also the research aimed at improving corrosion resistance of metals in the postoperative period of storage in order to improve barrier properties at further application of coatings.

The basic methods of preparation of steel surfaces (mechanical, laser, plasma, electrical-sparkling, electro-ray and electroerosive), have significant drawbacks associated with significant energy costs, sophisticated equipment, inadequate quality of treatment, high requirements for the geometric shape of the object, etc., which, in its turn, have necessitated the development and research of new technological methods in this area.

For the basic problems of the current thesis solving the following methods were used: using mass-metric method were determined the corrosion rate of steel in an aqueous saline solution and at adding inhibitors and mixtures thereof.

The mechanism of inhibitors action and the kinetics of electrochemical corrosion of steel processes we have investigated by measuring of potentiostatic polarization cathodic and anodic curves. The study of morphology and composition of the surface protective films on the steel surface was performed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis. Accelerated testing of steel corrosion resistance after the metals treatment was carried out in the salt fog chamber (KCT-1).

It is shown that for extending the interoperational store of pipe steel it is advantageous to use galvanized rotating brushes that provide formation on the steel surface Zn protective cells, which existence was confirmed by alkaline etching with the solution of 10% NaOH and with the determination of zinc in the solution by atomic absorption analysis. Evaluation of effectiveness of Zn-protection of steel in aqueous salt solutions (in 3% NaCl and in the tap water model) was performed by mass-metric method.

At the synergistic surfactant compositions development we have measured surface tension in water solutions of the individual additives, and mixtures thereof with

using the Rebinder's instrument and by studying microhardness of steel both at delivery state and also after samples introduction into the surfactant solutions and its mixtures.

We have shown the expediency of the isomolar series method use for the study of corrosion inhibitors and its mixtures with blends of surfactants thereof mechanism as well as their efficiency depending on the concentration and components ratio in aqueous salt solutions.

Comparative studies of the stability of postoperative steel samples subjected to electrospark machining with Zn galvanized rotating brushes in presence of the developed and known cooler-cutting fluids were performed in accordance with the GOST 20.57.406-81. Accelerated testing the effectiveness of Zn-protector, as well as its effect on the protective properties of coatings was conducted on steel samples Ст.20, which first were sanded, then treated by the electric-mechanical method and with a galvanized steel brush.

The adhesion for the four- times-applied lacquer coating of epoxy, polyurethane and alkyd types were determined using the tear-off and cut lattice methods, while the contact electrical resistance was determined with Тераометр Е6-13А device.

An important objective of the study was also the targeted development of the synergetic inhibitors compositions as of constituents for technological fluids for electrospark steel machining processes in order of steel protection from electrochemical corrosion in neutral aqueous salt media.

To determine the conditions for the formation surface protective passivating phase films on the steel and mechanism of action of the individual inhibitors and its binary mixtures thereof we had used the Pourbaix diagram.

Within the background water-salt solution with the steel electrode potential $E = -0,4 \text{ V}$ and pH 7.3 the corrosion products appear as hydrated cations of iron (II). During the solution alkalization till pH=10 proceeds a transition of the system into the existence of iron hydroxide (II) form, that does not provide effective corrosion protection, that it is evidenced by the form of anodic polarization curve.

The nitrite ion inhibitory action mechanism works in its adsorption on the steel surface due to the presence of an active pair of electrons on the sp²-hybrid orbitals of

the nitrogen atom. Through this the anodic corrosion reaction slowing down occurs which leads to a shift of electrode potential to the positive values. Within that prerequisites, the corrosion products appear as the hydrated ions Fe^{2+} , and the oxidative passivation becomes possible at more positive potentials of anodic polarization than 0.1 V. According to the POC data on the steel surface dangerous distribution zones of local corrosion are formed.

It was established that the inhibitory properties of nitrite ion are dramatically increased at solution alkalization to pH 9-1. Under these conditions for the system Fe-H₂O achieves a thermodynamically stable state of hydrated iron oxides. Transformation occurs according the equation: $Fe^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^-$ pointing out that this process provides effective corrosion inhibition, which can be explained by reduction of nitrite ion assimilation due to the electron which is released at the phase transition from the reaction Fe^{2+} to ferric hydroxide. In accordance with that, the steel polarizing study in solution in presence of nitrite ion at pH 10 has demonstrated an acceleration of the cathodic process and simultaneous slowing down of the anode corrosion reaction, accordingly the RES results have demonstrated uniform surface morphology, pitting type corrosion damages absence, while in the surface film is observed a gradual reduction of nitrogen content and growth of oxygen content.

Oxohalogenides ($HalO^{3-}$) possess higher electrode potentials compared with nitrite ion, so that even at pH 7.3 they are able to be reduced, that sufficiently accelerating the cathodic process and inhibiting the anodic reaction, which causes a considerable displacement of steel potential towards positive side. Therefore, the Fe-H₂O system moves into a thermodynamically stable state characterized by the formation of hydrated iron (III) oxides. According to the RES the phase protective film has a uniform morphology and full absence of chlorine in its composition, that it is evidences about its recovery.

Inhibitory properties of individual silicates and phosphates are explained by their adsorption on metal and theirs surface blocking by the silicates and phosphates insoluble salts those containing ions Fe^{2+} which are formed during the initial stages of

corrosion. Hydrolysis of silicates and phosphates leads to solution alkalization to pH 10-11 and at the same time to the potential shift towards positive values that promotes transition of the system Fe-H₂O into zone of thermodynamical stability of the protective hydrated iron(III) oxides. Consistent with this, according to the elemental analysis the protective films contain a significant amount of oxygen and silicon, which confirms the presence of oxides and silicates in the composition of phase films. Anodic polarization curves contain passivation zone over a wide potential range.

Addition of certain adsorbative amines to the background solution causes alkalization of the medium to pH 9.5 and the potential shifting to the positive values. At these conditions, according to the Pourbaix diagram the Fe-H₂O-system transits into a thermodynamically stable form of hydrated iron(II) oxides, those moderately slow down the anodic corrosion reaction.

Thus, the analysis of phase films formed by the individual inhibitors have shown their shortcomings, namely the possible formation of pitting foci, therefore we have developed some binary compositions either with contain salt oxoanions or with adsorption amines and which have demonstrated a significantly higher inhibition effectiveness compared with the action of the individual components. It was shown that the inhibitors binary compositions of different mechanisms of action at optimum ratios of concentrations of ingredients are capable to forming the protective mixed phase films of hydrated iron oxides, characterized by uniform surface morphology and by the absence of corrosion damages.

An analysis of phase films formed from the mixtures of nitrite with silicate and of chlorate with silicate, had shown complete absence of nitrogen and chlorine in the nonmetallic phase makeups, indicating the reductive mechanism of oxoanions action in synergistic compositions.

Mass-metric measurements have shown that in the binary compositions of oxoanions (NaNO₂, KClO₃) either with the salt additives ((Na₂SiO₃ and Na₃PO₄) with organic amines (TEA and MEA) the phenomenon of synergism is observed which depends on the nature of components, as well as on the ratio of the molar concentration of components and has the extreme nature which has been established by the method

of isomolaric series. The extremum of efficiency for the nitrite mixture with the silicate and phosphate is observed at components molar concentrations ratio 1: 2, while the efficiency extremum is observed in the mixture of nitrite with triethanolamine at molar ratio 1: 1.

It is shown that the extremums of effectiveness of binary synergistic mixtures appear at various molar concentrations of all ingredients, also at elevated temperatures and in corrosive environments.

The results of electrochemical behavior of steel polarization behavior have shown an occurrence in all cases a presence of a ample array potentials for the passivation zone (0.8-1 V), and also the minimal values of density complete passivation electrical current ($1-2 \cdot 10^{-6}$ A/cm²) thus indicating a full protection of steel from corrosion.

Using method of isomolaric series it was shown that the extremum nature of component characteristics concentration ratio are pertained to the passive state of the metal (the corrosion potential; pitting formation potential; complete passivation current density, the current indicator of corrosion rate).

The next phase of the our research had consisted in defining of paths aimed on synergistic surfactant mixtures compounding into processing liquids for steel surface electrospark machining . We have investigated the surface tension of aqueous solutions of cationic surfactants (tetranol) and anionic (sulphonol) types, as well as the blends thereof.

Individual surfactants are capable of reducing surface tension of aqueous solutions, but have a moderate efficiency. Overcoming this disadvantage is possible through the use of mixtures of surfactants having different polarity functional groups, which leads to mutual attraction of the surfactant molecules and raise of their surface concentration.

As our research based on the method of isomolar series have shown, the mixtures of bipolar surfactants provide significantly stronger (synergistic) effect on the surface tension and on the microhardness of steel. The dependence of these factors from the ratio of concentrations of anionic and cationic components has an extremum character

and the maximum efficiency is achieved at a ratio of molar concentrations sulphonol - tetranol as 1: 1. This indicates about the determining role of molecules with the opposite functional groups charges that mutually are attracted in the surface layers and, substantially, about the physical nature of the adsorption. It is shown that these effects have a general nature and are inherent to the mixtures of other anionic and cationic surfactants.

The surface tension of individual surfactant solutions and their synergistic mixtures at temperature rise decreases linearly. The linear dependence of the Gibbs energy relative to temperature have allowed us to calculate the thermodynamic functions of enthalpy change (ΔH), and the entropy (ΔS) during adsorption at the interface of aqueous solution - air for sulfonol, tetranol and mixtures thereof in their isomolar series. Thermodynamic quantities of entropy and enthalpy grow extremumely, and the surface tension of water solutions of surfactant mixtures extremely decreases at the same molar ratio tetranole and sulfonol concentration equal 1: 1. At the synergistic extremum point is reached maximum surface activity of surfactant mixtures, evidencing on the mutual attraction of the molecules with the oppositely-charged functional groups. With the extremum point also is observed the maximal value of the entropy, that function which is the driving force of the adsorption process.

Specially developed synergistic mixtures of surfactants and corrosion inhibitors had served us as the basis for the creation of processing liquids for electrical-spark mechanical method of steel surfaces preparation using an electrical sander TSMI-150, as its working tool was a rotating disc brush made of steel H18N9.

Between the tool and the steel sample was applied the voltage equaled 1.7 V at a direct current strength of 17 A and the brush rotation frequency 25c-1. The method effectivity is achieved due to the thermal effects of the spark electrical current action and due to the mechanical percussion of brush dart ends upon the metal surface, resulting in soft destruction of surface layers of metal. With a special dispenser into the treatment zone was supplied the our developed process liquid coolant COЖ-HAY which contained surfactants and inhibiting compositions of synergistic action.

It was found that as a result of steel surface plasticization by the synergistic surfactant mixtures and while reducing steel microhardness there takes place a decrease of energy expenditure on electrospark machining process by 30-40% and increase of surface cleanliness class on 3 units.

The developed processing fluids (MOP-HAY) according its efficiency at metal treatment processes are at the level of modern industrial brands or exceed them.

The advantage of our developed processing fluids lies in the fact that due to the synergy phenomena in the surfactant mixtures and inhibitors compositions thereof their effectiveness remains at a high level while reducing the component working concentrations eightfold.

It could be mentioned that the current commercial cost of 1 liter of 5% working solution of common industrial process liquid brand SEC equals 2.5 UAH, while the value for 1 liter of our developed coolant-NAU MOP-HAY 0.6% solution does not exceed 0.34 UAH. while maintaining the required effectivity action. sacrificial protection

Simultaneous use of sacrificial protection and inhibitory methods results in occurrence of synergism between these factors, that improves corrosion resistance of steel even in the highly aggressive 3% solution of NaCl. In the background aqueous saline solution the steel protection is provided by effect of one factor - or Zn-protector or by using of one processing liquid cut-coolant-NAU (COЖ-HAY).

The final stage of the thesis was dedicated to the study the of protective properties of paint coatings that are related to the methods of steel surfaces preparation.

An important objective here was to determine the effect of spark machining on the paint adhesion to the steel and protective properties of coatings compared to sandblasting, as well as make evaluation of the combining of protective and refinishing methods of metals that stand against corrosion.

We have shown that galvanized rotating brushes machining improves the adhesion of paint coatings at samples exposing into aggressive medias conditions. Thus, after exposing the samples in the device KCT-1 for 720 hours adhesion of paint

had lowered only from 6 MPa to 5.5 MPa, while using the sandblasting method such the reduction had occurred from 8 MPa to 4 MPa.

The found synergy effect between the sacrificial and paint protection methods can be explained by the following factors. Most important is the synergistic effect between the steel passivation mixture inhibitory constituents coolant-NAU and zinc protector. Along with this, an important role in increasing the density of paint coating plays zinc hydroxide, which is formed at binding of OH^- ions during the cathodic reaction on steel and of Zn^{2+} ions during anodic process on the protector. In consistency with this, there was observed a significantly greater increase in timing of transition electrical resistance on coated steel samples which were prepared electrical-mechanically using galvanized brushes compared to the samples after sandblasting, while in last case the strength of the epoxy-type coating had been grown also.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	25
ВСТУП.....	26
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МЕТОДИ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ СТАЛІ, РОЗРОБКИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІДИН МОР ТА ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ	32
1.1. Способи обробки поверхні металів	32
1.1.1. Механічні методи підготування поверхні	32
1.1.2. Теплові методи підготування поверхні	33
1.1.3. Електричні методи підготування металів.....	34
1.2. Мастильно - охолодні рідини	36
1.2.1. Загальна характеристика і класифікація МОР	36
1.2.2. Мастильно-охолодні рідини на основі вуглеводневих середовищ	37
1.2.3. Мастильно-охолодні рідини на водній основі.....	39
1.3. Інгібіторний захист сталевих конструкцій від корозії в нейтральних середовищах. Явища пасивації	40
1.3.1. Загальна характеристика і класифікація інгібіторів	40
1.3.2. Захист сталі від корозії адсорбційними інгібіторами.....	42
1.3.3. Гальмування корозійних процесів інгібіторами оксидної і сольової пасивації	44
1.3.4. Ефекти синергізму в сумішах інгібіторів	47
Висновки до розділу 1	48
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	50
2.1. Об'єкти досліджень.....	50
2.2. Методи корозійних та електрохімічних досліджень.....	51
2.3. Методи дослідження поверхневих плівок на сталі	53
2.4. Визначення шорсткості поверхні сталі після обробки електроіскровим методом	54

2.5. Визначення протекторних осередків на поверхні сталі при її обробці електроіскровим механічним методом з оцинкованими обертовими щітками..	55
2.6. Метод визначення поверхневого натягу водних розчинів ПАР та їх сумішей за допомогою приладу Ребіндера.....	57
2.7. Метод визначення мікротвердості сталі	59
2.8. Метод ізомолярних серій.....	59
2.9. Прискорені корозійні випробовування сталі в камері вологи.....	59
2.10. Прискорені корозійні випробовування в камері сольового туману	60
2.11. Методи визначення якості лакофарбових покриттів.....	61
2.12. Визначення адгезії ЛФП до поверхні сталі	61
2.13. Визначення перехідного опору ЛФП.....	62
2.14. Визначення міцності лакофарбового покриття під час удару.....	62
Висновки до розділу 2.....	62
РОЗДІЛ 3. ЦІЛЕСПРЯМОВАНА РОЗРОБКА СИНЕРГІЧНИХ СУМІШЕЙ ІНГІБІТОРІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ В НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	64
3.1. Визначення термодинамічних умов захисту сталі від корозії за допомогою інгібіторів в нейтральних середовищах	64
3.2. Механізм дії інгібіторів оксидної і сольової пасивації та адсорбційних інгібіторів на корозійну і електрохімічну поведінку сталі у нейтральних середовищах.....	67
3.3. Визначення синергічних ефектів в композиціях інгібіторів з різним механізмом дії для захисту сталі від корозії	74
Висновки до розділу 3	84
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СИНЕРГІЧНИХ СУМІШЕЙ ПАР.....	87
4.1. Синергізм поверхневої активності в бінарних сумішах компонентів з різнойменними зарядами функціональних груп.....	87
4.2. Термодинамічний аспект адсорбції індивідуальних ПАР і їх сумішей на міжфазній границі повітря – рідина	90

Висновки до розділу 4.....	96
РОЗДІЛ 5. ПІДГОТОВКА СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ КОМБІНОВАНИМ ЕЛЕКТРОІСКРОВИМ МЕХАНІЧНИМ СПОСОБОМ	98
5.1. Вплив технологічної рідини МОР-НАУ на характеристики електроіскрової механічної підготовки сталі	98
5.2. Підвищення корозійної стійкості сталі та продовження періоду її післяопераційного зберігання за рахунок синергізму між інгібіторним і протекторним методами захисту	105
Висновки до розділу 5.....	108
РОЗДІЛ 6. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ СТАЛІ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ ЛФП.....	111
Висновки до розділу 6.....	120
ВИСНОВКИ	121
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	124
ДОДАТОК А Перелік публікацій за темою дисертації.....	135
ДОДАТОК Б АКТ випробувань електроіскрового механічного методу	139
ДОДАТОК В Протокол випробувань ЛФП епоксидного типу	141
ДОДАТОК Г АКТ впровадження в навчальний процес.....	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

МОР – мастильно-охолоджуючі технологічні рідини

ПАР – поверхнево-активні речовини

ЛФП – лакофарбові покриття

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ТЕА – триетаноламін

МЕА – моноетаноламін

СФ – сульфонол

ВСТУП

Актуальність теми. Існуючі методи підготовки сталевих поверхонь (лазерний, плазмовий, електро-імпульсний і електроерозійний) здатні покращувати якість металевих поверхонь, але мають ряд суттєвих недоліків: значні енергетичні витрати, коштовність обладнання, трудоемність процесу і обмеження у використанні.

Методи обробки сталевих поверхонь і різання металів, передбачають використання технологічних мастильно-охолоджуючих рідин (МОР), до складу яких входять поверхнево-активні речовини (ПАР) та інгібітори корозії металів. Однак використання окремих інгібіторів і ПАР зазвичай характеризуються помірною ефективністю. Важливим напрямком покращення властивостей добавок є створення на їх основі сумішей, для яких властиве явище синергізму у дії компонентів.

Разом з цим на сьогодні недостатньо розвинуті дослідження, які присвячені з'ясуванню механізму дії високоефективних синергічних сумішей інгібіторів корозії металів та композицій ПАР, визначенню залежностей їх характеристик від природи та концентрації компонентів, співвідношення їх концентрації у розчинах та впливу на якісні характеристики підготовлених поверхонь. Потребують розвитку напрямки по зниженню енерговитрат процесів обробки металів, підвищенню класу їх чистоти та корозійної стійкості у післяопераційний період зберігання, покращенню захисних властивостей подальших лакофарбових покриттів (ЛФП).

Тому створення нових ефективних методів підготовки металевих поверхонь та синергічних МОР широкого спектру дії, а також розвиток уявлень щодо механізму їх дії та шляхів цілеспрямованої розробки є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету. Тематика досліджень дисертаційної роботи пов'язана з науковим

напрямок кафедри хімії і хімічної технології і планами держбюджетних науково – дослідних робіт Міністерства освіти і науки України за темами «Розробка поверхнево-активних речовин для захисту сталі від корозії та процесів її механічної обробки у нейтральних середовищах» (номер державної реєстрації 0112U002144) (2004-2006 р.р.) та «Електроіскровий метод підготовки сталевих поверхонь» (номер державної реєстрації 0112U002146) (2010-2012 р.р.).

Мета і задачі дослідження. Створення синергічних композицій інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин та визначення шляхів їх цілеспрямованого розроблення для процесів електроіскрової механічної обробки сталі з метою зниження енергетичних витрат процесу, підвищення класу чистоти поверхні сталі, її протикорозійного захисту і експлуатаційних характеристик ЛФП.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні задачі:

дослідити корозійну та електрохімічну поведінку сталі у водно-солевих розчинах в присутності композицій інгібіторів пасивуючого і адсорбційного механізму дії та виявити умови та причини виникнення синергічних ефектів у їх сумішах;

з використанням діаграми Пурбе для системи Fe – H₂O визначити термодинамічні засади пасивації сталі та області виявлення синергічних ефектів інгібіторами залежно від потенціалу металу і рН середовища;

довести доцільність використання методу ізомолярних серій для визначення синергічних ефектів в композиціях інгібіторів, встановлення механізму їх дії та оптимізації складів;

визначити умови та механізм утворення синергічних ефектів у сумішах ПАР на межі поділу «розчин-повітря» і «розчин-метал» та показати можливість застосування методу ізомолярних серій для їх розроблення і дослідження;

запропонувати термодинамічне обґрунтування утворення синергічних станів у сумішах ПАР;

дослідити вплив технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів та сумішей ПАР на характеристики електроіскрової механічної обробки сталі;

визначити переваги і доцільність застосування оцинкованих обертових щіток (порівняно зі сталевими) для одночасної обробки поверхні сталі і формування тонких Zn- протекторних осередків з метою підвищення корозійної стійкості металу і подовження терміну міжопераційного зберігання металовиробів та покращення адгезії і захисних властивостей лакофарбових покриттів;

провести випробовування технологічних рідин МОР-НАУ в процесах підготовки сталевих поверхонь порівняно з промисловими зразками МОР.

Об'єкти дослідження – корозійні, електрохімічні та фазові процеси на поверхні сталі при її корозії у водно-сольових розчинах і при електроіскровому механічному обробленні в присутності розроблених технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів та синергічних сумішей ПАР.

Предмети дослідження – термодинамічні аспекти та механізми процесів формування адсорбційних і фазових шарів на поверхні сталі в присутності синергічних сумішей інгібіторів корозії різного механізму дії та різнополярних ПАР.

Методи дослідження. Електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь, електрохімічні поляризаційні вимірювання, масометричний метод визначення швидкості корозії; визначення шорсткості поверхні сталі, атомно-абсорбційна спектроскопія; растрова електронна мікроскопія (РЕМ); прискорені корозійні випробування; визначення поверхневого натягу розчинів ПАР і мікротвердості сталі; метод ізомолярних серій; визначення товщини, адгезії і перехідного опору лакофарбових покриттів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

- встановлено, що явище синергізму властиво для бінарних композицій інгібіторів, які мають різні механізми власної дії, за певних потенціалів сталі, рН і співвідношеннях концентрацій компонентів. За цих умов на поверхні сталі

утворюються і підтримуються щільні змішані пасивуючі плівки у широкому діапазоні потенціалів, які забезпечують практично повне гальмування анодного процесу іонізації металу та його корозії.

- *запропоновано* застосування методу ізомолярних серій для дослідження механізму дії сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових середовищах і визначення шляхів цілеспрямованого створення високоефективних синергічних композицій інгібіторів. Показано, що інгібуючі властивості синергічних сумішей інгібіторів залежать від природи і механізму їх дії та співвідношення концентрації компонентів з визначеними екстремумами, де досягається повний захист металу від корозії;

- *запропоновано* засади створення синергічних сумішей ПАР, які містять поверхнево-активні речовини з протилежними зарядами функціональних груп, що дозволяє підвищити поверхневу активність ПАР порівняно з активністю індивідуальних компонентів. За допомогою методу ізомолярних серій встановлено екстремальний характер залежності ефективності синергічних сумішей ПАР від взаємного співвідношення концентрацій їх компонентів. Вперше показано, що положення екстремумів синергізму у сумішах ПАР на межі поділу рідина-повітря і рідина-метал мають подібний характер, що вказує на значну роль фактору взаємного притягання різнополярних функціональних груп складових сумішей і переважно фізичний характер їх адсорбції на різних межах поділу фаз;

- *запропоновано* нові комбіновані МОР на основі синергічних композицій інгібіторів корозії сталі і синергічних сумішей ПАР, які одночасно забезпечують ефективний захист сталі від корозії у водно-сольових розчинах, зниження мікротвердості її поверхні, полегшення механічної обробки металу, підвищення класу чистоти його поверхні і зниження енергетичних витрат при електроіскровій механічній обробці;

- *удосконалено* метод протекторного захисту сталі шляхом створення цинк-протекторних осередків під час електроіскрової механічної обробки оцинкованими щітками, що забезпечує ефективний антикорозійний захист

металу, збільшує термін його міжопераційного зберігання та покращує захисні властивості лакофарбових покриттів.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено технологічні рідини МОР-НАУ на основі синергічних композиції інгібіторів корозії і сумішей ПАР для процесів електроіскрової механічної обробки сталі електричними шліфувальними машинами з обертовими сталевими і оцинкованими дисковими щітками, що дозволяють знизити енергетичні витрати процесу на 30-40%, підвищити клас чистоти на 3 і більше одиниць. Запропоновано метод протекторного захисту сталі, який полягає у застосуванні оцинкованих обертових щіток, здатних створювати на сталевих поверхнях Zn - протекторні осередки, що забезпечує їх корозійну стійкість як під час обробки так і в післяопераційний період.

Новизну та практичне значення підтверджено двома патентами України та двома актами випробувань, які проводились в інституті електрозварювання Є.О. Патона для електроіскрової механічної обробки сталі з застосуванням розроблених технологічних рідин на основі синергічних композиції інгібіторів і ПАР.

Упроваджено в початковий процес Національного авіаційного університету.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, виконанні в експериментальних дослідженнях, обробці і узагальненні отриманих результатів. Постановка мети і задачі дослідження, планування та постановка експериментів, а також обговорення отриманих результатів, формування наукової новизни і висновків здійснювались спільно з науковим керівником проф. д.х.н. В.М. Ледовських.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися на Всеукраїнському з'їзді електрохіміків (м. Харків 2005р.), Міжнародній конференції «Проблеми хімотології» (К.: НАУ, 2006, 2008, 2010), X Міжнародній науково-технічній конференції ABIA-2011. – К.: НАУ, 2011. – С.26.29-26.33., Proceedings the fifth world congress «Aviation in the XXI-st century».

«Safety in Aviation and space technologies». – К.: НАУ, 2012, 2014, 2016., The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2016). – Lviv: Evrosvit, 2016.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 24 наукових працях, до переліку яких входять: 1 розділ монографії (SCOPUS (Швейцарія)), 8 статей у наукових фахових виданнях, 6 з яких у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS (та в ЕС), 2 статті в інших наукових виданнях, 2 патенти України на корисну модель та 11 матеріалів конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладено на 134 сторінках друкованого тексту, у тому числі 18 таблиць, 41 ілюстрацій і 3 додатки. Список використаних джерел включає 104 найменувань.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МЕТОДИ ПІДГОТОВКИ ПОВЕРХНІ СТАЛІ, РОЗРОБКИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІДИН МОР ТА ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ

1.1. Способи обробки поверхні металів

Якість поверхневого шару є одним з визначальних факторів, які безпосередньо впливають на експлуатаційні властивості механізмів, корозійну стійкість та довговічність деталей машин, характеристики різних типів захисно-декоративних покриттів, включаючи лакофарбові, полімерні, металеві та інші.

Способи підготовки поверхні для нанесення антикорозійних покриттів поділяються на три основні групи: механічні, хімічні та термічні [1-6].

1.1.1. Механічні методи підготування поверхні

До механічних методів належать піскоструменева, дробоструменева обробка, а також обробка ручним і механічним інструментом (скобління, зачистка проволоченими щітками, механічними щітками та шліфовка) [2,4].

При струменевому очищенні абразивний матеріал (металевий дріт, кварцовий пісок та ін.) подається на поверхню металу за допомогою повітря, води під тиском або вентилятором. До різновидів струменевого очищення належать: центрифужне, що виконується в закритому устаткуванні, при цьому, абразив подається за допомогою обертових колес; стисненим повітрям, вакуумною або всмоктувальною голівкою, стисненим повітрям з упорскуванням води або водою під тиском, які можуть містити інгібітори корозії; надзвуковий термоабразивний метод, за яким піскоструменева голівка подає повітряно-абразивну суміш під тиском 6 атм. Зазначені методи дозволяють досягати однорідних з рівномірною жорсткістю поверхонь, звільнених від видимих олив, залишків мастил та бруду, іржі, фарби та сторонніх частинок [2, 4-6]. ЛФП, нанесені на підготовленні такими методами поверхні, характеризуються високою адгезією.

Разом з цим, механічні методи мають суттєві недоліки, основні з яких полягають у відносно низькому класі частоти підготовлених поверхонь, високій трудомісткості процесів та значних енергетичних витратах.

1.1.2. Теплові методи підготування поверхні

Лазерна обробка металевих поверхонь. Цей метод полягає у використанні лазерних променів для швидкого нагрівання і охолодження металевих поверхонь [2,7]. Процеси лазерної термообробки поділяються на лазерне загартування без оплавлення і з розплавленням поверхневого шару металу, руйнування поверхні металу в атмосфері газу (наприклад азоту). При дуже швидкому охолодженні на поверхні металу утворюються аморфні шари, які підтримують їх міцність і корозійну стійкість.

Лазерна обробка має наступні переваги: підвищення твердості поверхневого шару та зносостійкості металу, усунення жолобування деталей складного профілю, зменшення використання оплавлюючих матеріалів, води і електроенергії. На сьогодні широкого застосування отримали процеси лазерного різання металів і неметалів при проведенні демонтажних робіт на об'єкті "Укриття" Чорнобильської АЕС, а також технологічні виробництва турбореактивних двигунів. До недоліків лазерної обробки належать складність обладнання і самої технології застосування методу та коштовність.

Плазмова обробка дуговим розрядом у вакуумі. За рахунок іоннопроменевої обробки відбувається зміцнення поверхневого шару металу, покращення його механічних властивостей, що не супроводжується зниженням пластичності [3, 8, 9]. Очищення поверхні від залишків окалини, оксидних плівок, технологічних забруднень відбувається за рахунок іонного бомбардування, наслідком чого є також зменшення внутрішніх напружень та зниження поверхневих деформацій через утворення на поверхні нанокристалічних структур. Спосіб полягає у збудженні дуги розряду зовнішнім магнітним полем, при котрому обробка здійснюється катодними

плямами дуги у режимі зростання вольт-амперних характеристик, а як анод використовують графіт [9].

Густина струму в катодних плямах досягає 10^5 А/см², що викликає інтенсивне випаровування металу в області плям. Також в результаті плазмової обробки відбувається ефективно знегазовування поверхні металу.

Ультразвукова імпульсна обробка. Така обробка дозволяє виконувати обробку як чорних, так і кольорових металів, деформувати і змінювати поверхневий шар металу, збільшувати його мікротвердість від 30 до 300 %, зменшувати нерівномірності поверхні, мікро- і макронапруги, підвищувати клас чистоти [10-12]. Поєднання статичної і динамічної складових сил обробки дозволяє контролювати геометрію деталі і збільшувати термін її експлуатації.

Електроннопроменева обробка. Сутність процесу полягає у перетворенні кінетичної енергії сформованого у вакуумі електронного пучка на теплову в зоні обробки. Завдяки діапазону потужності і концентрації енергії досягається тепловий вплив на матеріал, котрий робить можливим виконувати нагрівання до заданих температур, плавлення й випаровування у вакуумі з високою швидкістю та зварювання [13-15]. В умовах швидкого охолодження відбувається загартування поверхні металу, підвищення його корозійної стійкості завдяки утворенню поверхневих сплавів, підвищення зносостійкості, корозійної стійкості і класу чистоти поверхні. Суттєвим недоліком є висока коштовність обладнання.

1.1.3. Електричні методи підготування металів

Електроерозійна і електроіскрова обробка. Електроерозійна обробка полягає у руйнуванні поверхневих шарів металу під дією електричних розрядів, що призводить до зміни форми, розмірів і шорсткості поверхні. Генератор імпульсів забезпечує накопичення великої концентрації енергії для одержання високих температур в зоні розряду наслідком чого є випаровування металу. Процес відбувається в робочій рідині, що заповнює простір між двома електродами (заготовка та інструмент). Під дією сил розряду рідкий або

газоподібний матеріал викидається із зони розряду в робочу рідину, а на електродах утворюються лунки. Процес ерозії полягає у взаємодії струмопровідного матеріалу з концентрованим потоком енергії, утвореним іскровим або імпульснодуговим розрядом. Якість поверхні залежить від параметрів імпульсу, властивостей робочої рідини, умов нагрівання і охолодження поверхні. Різновидами електроерозійної обробки є шліфування і хонінгування, де електрохімічна складова доповнюється механічною.

При електроерозійному шліфуванні метал знімається з продуктивністю $10 \text{ см}^3/\text{хв}$ без розігріву, внутрішніх напружень і зношування інструмента [15-17]. Електроіскрова обробка відбувається при проходженні іскрових розрядів між інструментом і деталлю [14]. Сильна ерозія спостерігається у ланцюгах постійного струму тому що між електродами, які перебувають під напругою, відбувається іонізація повітря, тим самим створюється вузький струмопровідний канал. Електронна лава переносить значну частину електрики з катода на анод за короткий проміжок часу. Коли електрод (катод) опускається на невелику відстань до деталі (анода) утворюється іскра, яка призводить до ерозії виробу.

Анодномеханічна обробка. Метод є комбінованим способом електрохімічного і електроерозійного впливу електричного струму у середовищі електроліту. Оброблювана деталь (анод) і електрод (катод) з низьковуглецевої сталі включають у ланцюг постійного струму низької напруги (до 30 В), під дією якого відбувається розчинення аноду з утворенням пасивуючої плівки. Залежно від електричного режиму, тиску та абразивного інструмента одержують поверхню з класом частоти від 2 до 10 [15, 18]. Анодно-механічну обробку застосовують в процесах різання і шліфування металів завдяки її перевагам таким, як висока продуктивність і невелика кількість відходів. Недолік – коштовність обладнання.

Таким чином, для очищення і підготовки сталевих поверхонь можливо застосування різних методів обробки таких, як: механічна, лазерна, плазмова дуговим розрядом у вакуумі, ультразвукова імпульсна, електронно-променева,

електроерозійна, електроіскрова та анодно-механічна. Їх використання, зазвичай, дозволяє підвищувати якісні характеристики поверхонь, корозійну стійкість сталі, клас чистоти, механічні властивості тощо.

Разом з цим, зазначені методи мають суттєві недоліки і обмеження, що зумовлені значними енергетичними витратами, коштовністю і складністю обладнання, трудомісткістю процесів, геометричними особливостями оброблювальних деталей, що потребує розробки нових методів підготовки поверхонь, які дозволять уникнути вищезазначених недоліків, забезпечити високі якісні характеристики в поєднанні з протикорозійним захистом.

1.2. Мастильно - охолодні рідини

1.2.1. Загальна характеристика і класифікація МОР

МОР застосовуються при обробці і різанні металів. Вони безпосередньо впливають на продуктивність процесів, здійснюючи охолоджуючу, мастильну, миючу і інгібуючу дію, впливають на якісні характеристики поверхонь та їх корозійну стійкість [19-25]. Основна маса таких технологічних рідин являє собою рідкі середовища, які класифікують за хімічною структурою на вуглеводневі склади, емульсійні рідини й водні МОР. Сучасні МОР є складними колоїдними системами, що включають емульгатори, активні присадки, інгібітори корозії, бактерицидні добавки й інші компоненти. При розробці МОР враховуються поверхнево-активні властивості компонентів, їх токсичність та екологічна безпека. Важливе значення у складі мають антикорозійні добавки, підбором яких можна значно підвищити якість механічної обробки сталі та забезпечити високий рівень її експлуатаційних властивостей в агресивних середовищах.

Сучасні водні і масляні МОР – це складні багатокомпонентні системи. За дисперсністю компонентів основної фази, водні МОР поділяють на чотири групи: розчини електролітів, синтетичні, напівсинтетичні, емульсії [26].

Розчини електролітів – середовища з іонним ступенем дисперсності. Вони застосовуються в якості як самостійних рідин, так і основ для приготування багатокомпонентних синтетичних або напівсинтетичних МОР. Як електроліти

найчастіше використовують розчини солей неорганічних кислот (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , та ін), концентрація котрих не перевищує 2 %.

Це дозволяє запобігти токсичності, випадінню твердих мінеральних осадів на деталях обладнання, руйнуючого впливу на ЛФП і на гумові деталі [19, 27].

Синтетичні МОР – середовища з молекулярним ступенем дисперсності. Основними диспергуючими компонентами є водорозчинні органічні речовини, насамперед ПАР. У складі синтетичних МОР застосування отримали водорозчинні полімери невисокої молярної маси (олігомери) та ПАР усіх трьох типів (аніоноактивні, катіоноактивні та неіоногенні).

Напівсинтетичні МОР – середовища з колоїдним ступенем дисперсності. Їх диспергуючими компонентами є малов'язкі мінеральні чи синтетичні оливи, водорозчинні та вододисперговані полімери з молярною масою більш як 10^4 г/моль (полівініловий спирт, алкідні смоли, фенолформальдегідні смоли, казеїн, натуральний каучук, полівінілацетат, полівінілхлорид, синтетичний каучук).

Стійкість емульсій забезпечують стабілізатори, найбільш важливим з яких є ПАР, що адсорбуються на межі поділу фаз і зменшують внаслідок цього міжфазний поверхневий натяг. Емульсії типу “масло – вода” містять вододисперсні емульгатори, такі, як: мила вищих органічних кислот; солі нафтових, смоляних сульфокислот, аніоноактивні синтетичні ПАР, а також водомаслорозчинні сульфонали. Значну групу емульгаторів складають тверді високодисперсні гідрофільні порошки (глини, каоліни, бентоніти, оксиди, та ін).

1.2.2. Мастильно-охолодні рідини на основі вуглеводневих середовищ

Оливні МОР складаються з базової мінеральної оливи (60-95 %) та різних присадок. За хімічним складом мінеральна олива – складна суміш високомолекулярних нафтових, ароматичних і нафтоароматичних та парафінових вуглеводнів.

Особливу групу МОР складають синтетичні оливи – силіційорганічні та фторорганічні. Вони пожежобезпечні, хімічно інертні та термічно стабільні,

зберігають свої властивості за низьких температур і мають високі антифрикційні властивості. Їх основним недоліком є висока коштовність, що обмежує об'єм застосування [19, 27].

Серед органічних у складі МОР використовують хлоровуглеводні та циклічні сполуки (тетрахлорид карбону, трихлоретилен, хлорбензол, тетралін та ін.), спирти (гліцерол, гліколі, пропанол-2 та ін.), етери та естери, тощо.

Для забезпечення МОР заданих властивостей до складу вводять присадки, які за призначенням поділяють на антифрикційні, протизадирні, миючі, антиокиснювачі - антиоксиданти, в'язкісні, спеціальні, антикорозійні, та ін. органічного і неорганічного походження [19,20,26-28].

До антифрикційних присадок належать технічні рослинні оливи, жири, естери, полімерні ненасичені кислоти, ПАР. Останні не лише утворюють на поверхнях тертя полімолекулярні адсорбційні плівки, а також забезпечують миючу дію середовища. Завдяки їх адсорбції і дії розклинюючого тиску покращується відокремлення частинок від металевих поверхонь з утворенням суспензій, які видаляються із зони різання. Антиокиснювальними присадками до МОР слугують антиоксиданти типу ароматичних амінів, фенолів та ін. За необхідності, у склад МОР додають антипінні присадки – диметилсилоксанові полімери. Для водних емульсій поширеними є силікони, кальцієві солі заміщених жирних або сульфокислот, а також вищі етоксильовані жирні спирти. Для захисту МОР від мікробіологічного ураження застосовують бактерицидні присадки типу тріазин.

Разом з цим, оливовмісні МОР мають низку суттєвих недоліків, а саме [29]:

- погіршення чистоти поверхні під час довготривалого використання або при прискоренні швидкості обробки металу за рахунок присутності механічних домішок в зоні різання та шламу оброблюваного метала та/або інструмента (карбідів та неметалевих включень), які утримуються на поверхні твердих тіл за рахунок електростатичних та механічних сил;

- пенетраційна та утримувальна здатність МОР стосовно до поверхневих мікронерівностей твердих тіл, що, у свою чергу, обумовлює наявність суттєвих ускладнень при подальшому нанесенні на оброблені поверхні гальванічних і лакофарбових покриттів;
- зниження охолоджувальної здатності рідини та зростання температури ріжучого інструменту при підвищенні режимів обробки;
- ускладнення застосування та утилізації через вміст канцерогенних та горючих матеріалів.

1.2.3. Мастильно-охолодні рідини на водній основі

Використання ефективних ПАР дозволило розробити МОР на водній основі, які забезпечують необхідний клас чистоти поверхонь при їх механічній обробці, а також створити миючі композиції повного видалення забруднень задля наступного нанесення покриттів. При підготуванні поверхонь металовиробів для нанесення гальванопокриттів доцільним є використання МОР, які не містять масляних фракцій, які створюють бар'єр для утворення якісних осадів, а мають у складі ПАР, інгібітори корозії, біоциди та інші функціональні присадки. Розроблено значний асортимент ПАР та МОР [22-24,29-33], дія яких полягає в адсорбції на поверхні металів та зниженні поверхневого натягу рідини на межі поділу фаз. Це призводить до зниження поверхневої енергії деформованого металу, зниження зусиль різання та підвищення стійкості інструмента при механічних обробках поверхонь. Але асортимент відомих МОР дещо обмежений дорожнечою та дефіцитністю сировини (мастил, цінних інгібіторів), яка не завжди виявляє ефект післядії, необхідний для ефективного захисту від руйнувань та недостатньо задовольняє необхідні вимоги екологічної безпеки.

Вміст у складі МОР адсорбційних ПАР забезпечує не лише видалення різного типу забруднень та інших відкладень, але й зменшення поверхневої енергії, що сприяє деформуванню і пластифікуванню поверхневих шарів у процесах їх механічної підготовки завдяки виявленню ефекту Ребіндера [34-36].

Окремі ПАР та їх технічні аналоги зазвичай виявляють помірну ефективність і часто не відповідають необхідному комплексу вимог. На окремих прикладах було показано, що суміші ПАР здатні виявляти підвищену поверхневу активність [37,38]. Однак такі композиції підбиралися емпірично і не вичерпували технологічних можливостей ПАР.

Тому дослідження механізму дії комбінованих поверхнево-активних складів та природи сил міжмолекулярної взаємодії їх компонентів, а також термодинамічних аспектів перебігу сорбційних процесів є актуальною проблемою. Особливо це стосується дослідження і розробки сумішей ПАР, які виявляють ефекти синергізму у дії складових.

1.3. Інгібіторний захист сталевих конструкцій від корозії в нейтральних середовищах. Явища пасивації

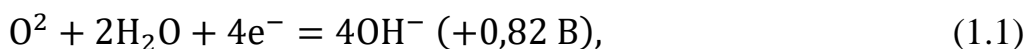
1.3.1. Загальна характеристика і класифікація інгібіторів

Одним з найбільш ефективних і економічно обґрунтованих методів захисту сталі від корозії є застосування інгібіторів – речовин, які додають в агресивне середовище у невеликих кількостях для гальмування корозійних процесів та широко застосовують для захисту металевих обладнання, магістральних трубопроводів і резервуарів, циркуляційних системах водопостачання, процесах різання і підготовки металів у складі технологічних рідин тощо.

За складом і будовою молекул інгібітори поділяють на органічні і неорганічні, за кислотністю середовища – на кислотної і сірководневої корозії, корозії металів нейтральних водно-сольових середовищах, а також слабо лужних і нафтових. За механізмом дії інгібітори поділяють на адсорбційні (органічні аміни), комплексоутворюючого типу (амінокислоти, похідні нітроген та оксигенвмісних органічних ПАР), інгібітори оксидної (оксоаніони, нітроти, хромати, хлорати, бромати, йодати) і сольової пасивації (фосфати, силікати, молібдати, вольфрамати) [39-45].

У водно-сольових нейтральних розчинах корозія сталі відбувається головним чином з кисневою деполяризацією. Окисником виступає розчинений у

водному середовищі молекулярний кисень, його катодне відновлення при корозії металів у нейтральних і слабо лужних середовищах перебігає за електродною реакцією [44-46]:



Термодинамічний критерій корозія металів під дією кисню має вигляд нерівності:

$$E_{\text{O}_2} > E_{\text{Me}}, \quad (1.2)$$

де E_{O_2} та E_{Me} — рівноважний потенціал кисню та металу, відповідно, В.

Вона виконується при корозії металів з кисневою деполяризацією (залізо та його сплави), що призводить до їх руйнування та погіршення експлуатаційних властивостей, насамперед механічних [47].

Мала розчинність кисню у водних середовищах ($C = 1,2 \times 10^{-4}$ моль/дм³, $t = 20$ °С) визначає дифузійний механізм катодної реакції. Завдяки можливості фронтального і бокового підводу деполяризатора до поверхні металів, гальмування катодної реакції корозійного процесу стає можливим тільки шляхом дуже щільного блокування поверхні. Тому, найчастіше, сталь у нейтральних водносолевих середовищах захищають інгібіторами, які уповільнюють, насамперед, анодний процес іонізації шляхом переводу сталі у стійкий пасивний стан [44, 45, 48, 49].

Для визначення умов корозійної стійкості або нестійкості металів у водних середовищах доцільним є застосування діаграм Пурбе [44, 46, 47, 50]. Вона розглядає усі можливі рівноваги в системі $\text{Me} - \text{H}_2\text{O}$, в яких беруть участь метал, вода та їх іони (табл. 1.3.1).

Графічно діаграми Пурбе побудовані у вигляді залежностей електродних потенціалів від рН розчинів. Лінії, що відповідають рівновагам, поділяють площину графіку на окремі області потенціалів і рН, кожній з яких відповідає певна термодинамічна стійка форма речовини у системі $\text{Me} - \text{H}_2\text{O}$. Оскільки розглядаються водні розчини, то діаграма включає лінії залежності потенціалів кисневого і водневого електроду від рН. Діаграма окреслює напрямки створення можливих методів захисту металів від корозії, у тому числі інгібіторами. При

корозії сталі у водносолевих розчинах найбільш перспективним є термодинамічний аналіз умов утворення на поверхні металу нових твердих неметалевих фаз, які здатні забезпечувати захисні ефекти [46, 47, 50].

Важливим напрямком по створенню методів протикорозійного захисту в різних агресивних середовищах є розробка інгібуючих сумішей, які характеризуються синергізмом у дії компонентів [45, 48, 51-54].

Таблиця 1.1

**Рівняння для обчислення електродних потенціалів
рівноважних процесів системи Fe – H₂O за стандартних умов**

Електродний потенціал, В	Електродна рівновага
$E_1 = -0,440 + 0,0296 \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
$E_2 = 0,047 - 0,059 \cdot pH$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$
$E_3 = 0,493 - 0,0886 \cdot pH + 0,0296 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$	$HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^- = Fe + 2H_2O$
$E_4 = 1,057 - 0,1766 \cdot pH - 0,0592 \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$
$E_5 = 0,179 - 0,0592 \cdot pH$	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$
$E_6 = -0,810 - 0,059 \cdot \lg a_{HFeO_2^-}$	$Fe(OH)_3 + e^- = HFeO_2^- + H_2O$
$pH = 1/2 (13,29 - \lg a_{Fe^{2+}})$	$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$
$pH = 18,30 - \lg a_{HFeO_2^-}$	$HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2$
$E_9 = 0,771 - 0,0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
$pH = 1/3 (4,84 - \lg a_{Fe^{3+}})$	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$
$E_H = 0,186 - 0,0592 \cdot pH$	$2H^+ + 2e^- = H_2$ $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ [$P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм]
$E_{O_2} = 1,218 - 0,0592 \cdot pH$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ [$P_{O_2} = 0,21$ атм]

1.3.2. Захист сталі від корозії адсорбційними інгібіторами

Дія органічних інгібіторів полягає в адсорбції їх молекул на поверхні металу, а забезпечення захисних ефектів обумовлено впливом, що виявляють адсорбовані ПАР на перебіг катодної і анодної реакції [42, 46, 48].

Природа адсорбції може бути різною – фізичною або хімічною (хемосорбція) [45, 48, 52]. Фізична адсорбція обумовлена силами електростатичної взаємодії (силами Ван-дер-Ваальса) добавки з металом. Більшою мірою вона визначається властивостями ПАР, аніж природою металу і залежить від знаку та величини заряду його поверхні по відношенню до розчину.

Хімічна адсорбція залежить як від властивостей ПАР, так й від природи металів [45, 46, 48]. Захисні властивості ПАР залежать від будови та розмірів молекул, замісників і функціональних груп, природи та електронних характеристик функціональних груп і замісників, стеричних ефектів, а також здатності екранувати поверхню [42, 45, 48, 55-58]. Окрім того, показана можливість застосування констант Гамета – Тафта замісників і квантовомеханічних обчислень електронної густини на атомах адсорбційно-активних центрів молекул для обґрунтування адсорбційної і інгібуючої здатності ПАР та пошуку шляхів створення ефективних зразків [41, 42, 52, 56].

Останнім часом, набули поширення інгібітори, здатні гальмувати катодний та анодний процеси, синтезовані на основі природної сировини, що характеризується доступністю, низькими токсичністю, коштовністю та відносно високою ефективністю захисту металів, зокрема, у разі біокорозії [59-63]. Перспективним напрямком створення легких інгібіторів атмосферної корозії є виділення органічних речовин рослинного походження з відходів переробки винограду, базовими компонентами якого є 2-фенілацетальдегід, гексаналь, що мають високу адсорбційну здатність завдяки своїм донорним властивостям [61]. Запропоновано застосування інгібіторів на основі екстрактів рослинного походження (діючи речовини синігрин та глюконаструціїн) для протикорозійного захисту сталі в кислотних середовищах. Показано, що інгібітори виявляють достатні захисні ефекти і утворюють пасивуючі плівки полімолекулярної будови, які забезпечують енергетичний і блокувальний механізм дії [61, 62]. Окрім того, адсорбційні інгібітори здатні ще й впливати на механічні властивості металів. Наприклад, інгібітори на основі екстракту дуба гальмують швидкість росту втомної тріщини сталі в нейтральних середовищах

[63]. Солі піридину, похідні імідазопіридинію ефективні проти біокорозії та сульфатредукційних бактерій [64, 65]. Суміши поліфункціональних четвертинних солей піридину з карбонільними угрупованнями підвищують інгібуючу здатність, а перспективи їх використання пов'язані з невисокою токсичністю, простотою синтезу і доступністю сировини [57].

Високу адсорбційну здатність завдяки хемосорбційним зв'язкам мають комплекси фосфату кальцію або цинку з тетрагалозодиміколатом [66]. Встановлені синергічні ефекти в сумішах рамноліпідного комплексу з фосфатом цинку, які забезпечують ефективний захист алюмінію від корозії у середовищі кислотного дощу [67].

1.3.3. Гальмування корозійних процесів інгібіторами оксидної і сольової пасивації

Дія пасиваторів полягає у зміщенні електродного потенціалу в бік позитивних значень від корозійного і зменшенні густини анодного струму корозії через утворення на поверхні металу пасивних плівок. Механізм дії пасиваторів визначають при дослідженні електрохімічної поведінки сталі шляхом зняття потенціостатичних поляризаційних кривих. Початкове зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень призводить до зростання швидкості розчинення металу, максимального значення якої досягає за потенціалу початку пасивації. При подальшому зміщенні електродного потенціалу густина струму розчинності металу зменшується до потенціалу повної пасивації [46, 68]. Захисна дія пасиваторів залежить від будови їх молекул, що обумовлює різні механізми утворення пасивних плівок. Пасивуючі інгібітори можна поділити на групи [48]:

1. речовини, які утворюють з катіонами корозійного середовища важкорозчинні солі (фосфати, карбонати, силікати, гідрофосфати);
2. речовини, введення яких в агресивне корозійне середовище призводить до утворення важкорозчинних оксидів і гідроксидів;

3. речовини, які з катіонами металу утворюють важкорозчинні комплексні сполуки, що за рахунок екранування поверхні гальмують корозійні процеси;

4. речовини, які сприяють утворенню оксидних пасивних плівок на поверхні металу за рахунок виявлення своїх окисних властивостей (оксоаніони – нітрити, хромати, хлорати, бромати, йодати).

Інгібітори аніонного типу забезпечують два різних механізми гальмування корозійних процесів – пасивація поверхні металу за рахунок прискорення катодного процесу або гальмування анодного процесу завдяки утворенню на поверхні металу стійких пасивних плівок [45]. В нейтральних водно-солевих розчинах, завдяки боковому підводу розчиненого у воді кисню до поверхні металу, гальмування катодного процесу ускладнюється, тому ефективний протикорозійний захист забезпечується гальмуванням анодної реакції розчинення металу шляхом переходу його в стійкий пасивний стан.

Інгібуюча дія хромат-іонів полягає в їх адсорбційній здатності, що сприяє утворенню пасивних плівок, переважно, з гідратованого оксиду Fe(III) [45].

Механізм пасивуючої дії нітрит-іону пояснюється характером анодної поляризаційної кривої, яка починається з ділянки анодного розчинення (область значень від стаціонарного потенціалу до 0,0 В). В межах потенціалу часткової пасивації спостерігається прискорення корозійного процесу. Підвищення концентрації нітрит-іона і адсорбція його по всій поверхні сталі сприяє утворенню оксидних плівок, що призводить до зміщення потенціалу корозії в бік позитивних значень і зменшення густини струму, внаслідок чого досягається ділянка повної пасивації (від потенціалу +0,22 В) [45]. Пасивуючі властивості нітрит-іону обумовлені утворенням на поверхні оксидної плівки гідратованих оксидів феруму (III), походження яких є результатом окиснення розчиненим у воді киснем нижчого оксиду феруму до більш високого. Дія нітрит-іону полягає в адсорбції на поверхні металу, зменшенні вільної енергії системи внаслідок чого і полегшується пасивація. Окрім того, на ефективність впливають температура і концентрація іонів агресивного середовища (Cl^- , SO_4^{2-}). Але недостатні концентрації нітрит-іону стимулюють процес анодного розчинення металу, а за

умов досягнення захисних концентрацій нітриту спостерігається гальмування і повне припинення корозійного процесу. Інші автори в якості інгібіторів оксидної пасивації пропонують оксогалогеніди (бромати і йодати), які стимулюють перебіг катодного процесу, відновлюються до бромідів і йодидів, чим гальмують анодну реакцію корозії [54].

Захисну дію інгібіторів сольової пасивації пояснюють тим, що продуктами анодної реакції електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією є гідратовані іони Fe^{2+} , які при введенні інгібіторів зв'язуються з відповідними аніонами PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} з утворенням на поверхні металу нерозчинних солей [45, 48, 68].

Захисна дія молібдату полягає у гальмуванні процесу відновлення розчиненого у воді кисню (катодний процес) і зменшенні струму повної пасивації сталі [54] за рахунок утворення на поверхні сталі нерозчинних солей молібдату феруму (II).

Захисні властивості силікатів пов'язані зі здатністю утворювати складні колоїдні системи і залежать від pH, температури і вмісту солей в електроліті, які сприяють осадженню колоїдних частинок [45]. За значень pH 5...6, золь SiO_2 перетворюється на гель, який нерівномірно вкриває поверхню сталі, що прискорює корозію. Це зумовлює необхідність визначення області pH, де коагуляція неможлива. Стабільність SiO_2 спостерігається в кислотних розчинах, а нестабільність колоїдних систем зумовлена наявністю солей, які викликають коагуляцію силікатів і осадження у вигляді пластівчастого осаду, що ускладнює захист металів від корозії за допомогою силікатів в нейтральних розчинах.

В процесах водопостачання, охолоджувальних системах і енергетичних установках, як ефективні інгібітори широко застосовуються фосфати, захисний ефект яких залежить від створюваного ними pH за рахунок гідролізу [45]. Найбільш ефективним з фосфатів є натрій ортофосфат, який на поверхні сталі утворює пасивну плівку складу $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, що було встановлено електронно-дифракційним дослідженням [69].

Показано, що поліфосфати кальцію, феруму та цинку проявляють більший інгібуючий ефект, ніж поліфосфат натрію [70]. За результатами досліджень [71]

значне гальмування корозійних процесів сталі відбувається в присутності гідратованих пірофосфатів марганцю і цинку ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$)

Встановлено, що введення в агресивне середовище $2,5 \times 10^{-3}$ моль/дм³ пірофосфату мангану гальмує катодний процес, а за концентрації $6,5 \times 10^{-3}$ моль/дм³ пірофосфату цинку – анодний процес.

Поширене застосування фосфонатних комплексів (сумішей фосфатів, поліфосфатів і поліакрилатів), які ефективно уповільнюють корозію обладнання тепломереж та котлових агрегатів і не погіршують якість води та екологію навколишнього середовища [72-74]. Фосфонатні комплекси адсорбуються на поверхні сталі і сприяють її пасивації. Суттєвий недолік цих інгібіторів полягає в тому, що за недостатніх концентрації вони виконують роль катодних активаторів, здатних стимулювати корозійний процес.

1.3.4. Ефекти синергізму в сумішах інгібіторів

Гальмування корозійних процесів у водносолевих середовищах синергічними сумішами інгібіторів викладено в роботах [45, 53, 54, 58, 75-77].

Суміші речовин з подібною хімічною будовою проявляють явище адитивності, а композиції з різними функціональними групами здатні виявляти як ефект синергізму так і антагонізму [75].

В роботах [58, 78] показана можливість виникнення внутрішньо-молекулярного синергізму, який передбачає адсорбцію молекули як за катіонною, так і за аніонною функціональними групами, що зменшує міжмолекулярні сили взаємного відштовхування їх адсорбованих молекул і сприяє утворенню більш щільної адсорбційної плівки.

Наявність синергізму залежить від розташування гетероатома в молекулах інгібіторів, стеричних ефектів в їх молекулах, збереження захисного ефекту композицій при зменшенні концентрації одного з компонентів і збільшення концентрації іншого [53, 55, 56, 58].

В роботах [54, 79] експериментально доведено наявність синергізму в сумішах оксогалогенідів з молібдатами і вольфраматами за рахунок поєднання

пасивуючої дії оксоаніонів і стабілізуючої дії оксометалатів. Синергічні ефекти в нейтральних водносолевих середовищах виникають завдяки посиленню пасивуючих властивостей неокислювальних компонентів додаванням окисника, внаслідок чого утворюються захисні плівки оксидної і сольової пасивації.

Автори [77, 80, 81] показали виникнення синергетичних ефектів в сумішах солей цинку і фосфатної кислоти, захисний ефект яких полягає в утворенні на поверхні сталі важкорозчинних фосфатів цинку та феруму і гідрооксиду цинку.

Синергічні ефекти композицій дозволяють досягати високого захисту сталі від корозії також при зниженні концентрації компонентів, тому їх цілеспрямована розробка є перспективним напрямком по створенню надійних методів захисту сталі від корозійних руйнувань.

Висновки до розділу 1

1. Проведено аналіз літературних джерел щодо основних методів підготовки сталевих поверхонь (механічні, лазерні, плазмові, електроіскрові, електропроменеві і електроерозійні), в результаті якого виявлено обмеження їх застосування значними енергетичними витратами, складністю обладнання, недостатньою якістю обробки, вимогами до геометричних форм об'єктів тощо, що, у свою чергу, обумовило необхідність розробки та дослідження нових технологічних методів в цьому напрямку.

2. Узагальнення відомостей літературних джерел щодо складів, морфології, будови та механізму дії МОР, дозволили зробити висновок стосовно їх більш високої ефективності на основі сумішей ПАР та інгібіторів, що дозволяє досягати високих показників якості обробки за рахунок ефекту Ребіндера та синергізму у дії компонентів рідини при гальмуванні корозії металів. Разом з цим, цей перспективний напрямок не отримав необхідного розвитку та теоретичного обґрунтування.

3. Узагальнення теоретичних і експериментальних даних літературних джерел з проблеми захисту сталі від корозії інгібіторами виявило ряд суттєвих недоліків по вирішенню важливих питань:

- не достатньо проаналізовані термодинамічні умови переходу сталі у стійкий пасивний стан;
- остаточно не з'ясований механізм інгібуючої дії нітрит-іона в нейтральних і слаболужних середовищах;
- дослідження по розробці синергічних інгібуючих композиції мають вибірковий і не систематичний характер;
- при розробці синергічних складів для захисту сталі у водносолевих середовищах недостатня увага приділена оптимізації їх складів та визначенню екстремальних станів їх максимальної ефективності;
- не одержали необхідного розвитку системні дослідження формування, морфології та елементного складу пасивних неметалевих фазових плівок на поверхні сталі, які утворюються синергічними композиціями інгібіторів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

Для досліджень використовували поширені у промисловості марки сталі Ст.20 (застосовується, насамперед, у виробництві труб магістральних трубопроводів) і 08кп, експериментальний склад яких наведений у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Хімічний склад сталей

Матеріал	ГОСТ	Хімічний склад, вагові %							
		C	Mn	Cr	S	Si	Ni	P	Cu
Сталь 08 кп	1050-74	0,08	0,27	0,09	0,023	0,025	0,06	0,019	0,11
Сталь Ст 20	1050-74	0,21	0,45	0,1	0,038	0,30	0,21	0,017	0,17

З метою визначення механізму дії і шляхів розробки синергічних сумішей ПАР та створення ефективних складів, досліджували поверхневий натяг водних розчинів аніонактивних (СФ, середня молярна маса $M_{\text{сер}} = 360$ г/моль) та катіонактивних (ТЕА, середня молярна маса $M_{\text{сер}} = 185$ г/моль) ПАР, наступних загальних формул [82]:

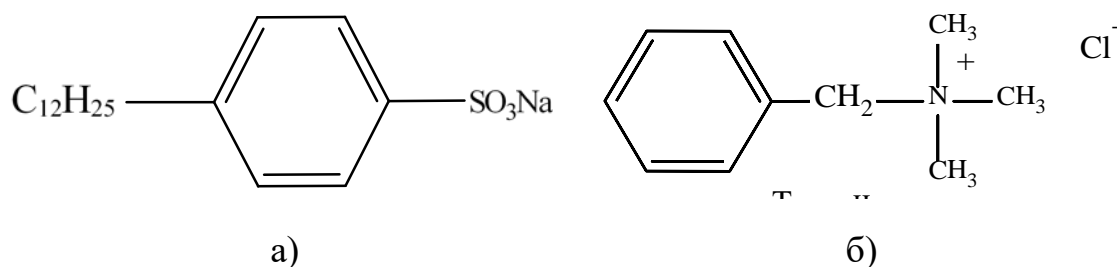
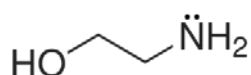


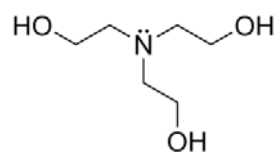
Рис. 2.1 Формули сульфонолу (а) та тетрамілу (б)

Для розробки синергічних інгібуючих композицій для захисту сталі від електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією у водносолевих розчинах і в технологічних рідинах електроіскрової механічної обробки сталі, використовували ряд інгібіторів окисної пасивації (NaNO_2 , KClO_3 , KBrO_3 , KIO_3), сольової пасивації (NaSiO_3 , Na_3PO_4).

В якості адсорбційних ПАР типу органічних амінів використовували моноетаноламін (МЕА) та триетаноламін (ТЕА):



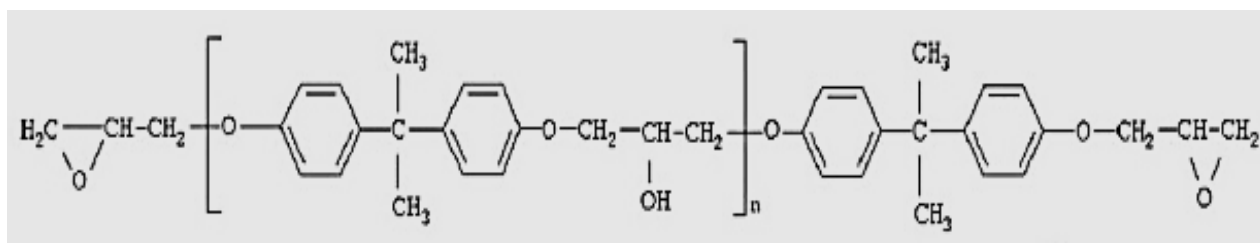
а)



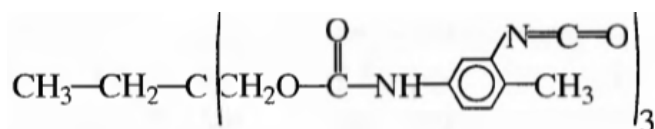
б)

Рис. 2.2 Формули МЕА (а) та ТЕА (б)

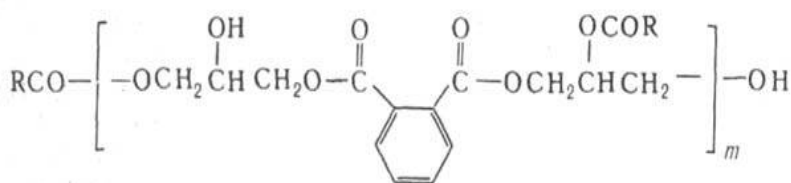
Водно-сольове середовище відповідало моделі водопровідної води складу: по 0,3 г/л NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄ [83]. Для дослідження впливу електроіскрової механічної обробки сталі на властивості застосовували ЛФП епоксидного, поліуретанового та алкідного типів з наступними структурними формулами [84]:



а)



б)



в)

Рис. 2.3 Структурні формули епоксидного (а), поліуретанового (б) та алкідного (в) ЛФП

2.2. Методи корозійних та електрохімічних досліджень

Швидкість корозії сталі у фоновому (модель водопровідної води) та інгібованих розчинах визначали масометричним методом (ГОСТ 9.506-87) упродовж 168 та 300 годин за температури 25°C, яку підтримували за допомогою водяного термостата ELMILV-1006.

Зразки розміром 20 мм × 50 мм зачищали дрібним абразивним папером, промивали великою кількістю проточної води з одночасним протиранням поверхні м'якою гумкою, ополіскували дистильованою водою, висушували.

Після зважування на електронних терезах марки OHAUSPA214C (точність до 4-го знаку після коми), зразки занурювали у стакан з відповідним розчином при співвідношенні 10:1 об'єму розчину до робочої площі поверхні зразка.

Після випробувань зразки промивали послідовно проточною і дистильованою водою, висушували, видаляли продукти корозії з поверхні м'якою гумкою і знов промивали, висушували і зважували.

Швидкість корозії металу визначали за формулою:

$$K_m^{\pm} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (2.1)$$

де K_m^{\pm} – масометричний показник швидкості корозії металу, г/(м² × год);

Δm – втрата маси зразка внаслідок корозії, г;

S – робоча площа зразка, м²;

τ – термін корозійного випробування, год.

За необхідності масометричний показник перераховували на струмовий:

$$i_c = K_m^{\pm} \frac{z \cdot F}{M_{Fe} \cdot 10^4 \cdot 3600}, \quad (2.2)$$

де i_c – струмовий показник корозії, А/см²;

z – заряд катіону металу (для феруму (II) $z = 2$);

F – число Фарадея ($1F = 96485$ Кл/(моль-екв));

M_{Fe} – молярна маса феруму, яка дорівнює 55,85 г/моль.

Ефективність дії інгібіторів відображали коефіцієнтом гальмування корозії (γ), розрахованим за наступними формулами:

$$\gamma = \frac{K_m^{\pm}}{K_{m\text{ інг}}^{\pm}}, \quad (2.3)$$

де K_m^{\pm} і $K_{m\text{ інг}}^{\pm}$ – масометричний показник корозії сталі відповідно у фоновому та інгібованих розчинах,

$$\gamma = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\text{інг}}}, \quad (2.4)$$

де Δm і $\Delta m_{\text{інг}}$ – корозійна втрата маси зразків відповідно у фоновому та інгібованому розчинах.

Ступінь захисту металу від корозії (Z , %) обчислювали із співвідношень:

$$Z = (1 - 1/\gamma) \cdot 100, \quad (2.5)$$

$$Z = (1 - \Delta m_{\text{інг}}/\Delta m) \cdot 100, \quad (2.6)$$

$$Z = (1 - K_{m \text{ інг}}^{\pm}/K_m^{\pm}) \cdot 100, \quad (2.7)$$

Кінетику перебігу процесів корозії сталі досліджували шляхом зняття потенціостатичних поляризаційних кривих на потенціостаті П5827М, використовуючи трьохелектродну термостатовану комірку. В якості робочого електроду використовували прямокутні пласкі зразки сталі 08кп з робочою площею 1 см² (решту поверхні ізолювали кислотостійким лаком КС-19), як допоміжний електрод – платиновий дріт, електрод порівняння – хлор срібний електрод. Перед поляризацією робочий електрод витримували у досліджуваному розчині до встановлення сталої величини потенціалу корозії протягом 45 хвилин. Виміряні потенціали перераховували на нормальну водневу шкалу. Під час поляризації термін витримання електрода становив 2-3 хв, до встановлення постійного значення густини струму. Досліди проводилися не менше трьох разів до отримання близьких результатів. Графічні залежності поляризаційних кривих будували в координатах $i - E$ для процесів пасивації та більшої наочності сприйняття отриманих результатів.

2.3. Методи дослідження поверхневих плівок на сталі

Дослідження морфології та елементного складу поверхневих захисних плівок виконували методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на мікроскопі EVOSO, Zeiss, Germany з роздільною здатністю 5-10 нм, а також методом енергодисперсійної мікроскопії на аналізаторі спектрів INCA PENTA FETx3, Oxford Instruments, Co., UK.

Зміст методу РЕМ полягає у скануванні поверхні металу сфокусованим електронним пучком середніх енергій в умовах глибокого вакууму. При їх взаємодії з електронами поверхневих атомів відбувається емісія вторинних

електронів зразка, вихід яких залежить від кутів нахилу мікроділянок поверхні і створює можливість для опису її топографії. Під час досліджень застосовували.

Метод енергодисперсійної спектроскопії полягає в опроміненні зразка електромагнітними променями, під час якого виникає потік характеристичного для атомів елементів випромінювання, яке при розкладанні за довжинами хвиль дає лінійчатий спектр певних елементів, а інтенсивність ліній – їх концентрацію.

2.4. Визначення шорсткості поверхні сталі після обробки електроіскровим методом

Шорсткість поверхні – сукупність нерівностей поверхні з відносно малими кроками, виділена, наприклад, за допомогою базової довжини. Збільшене зображення реального профілю, отримане під час вимірювання шорсткості, називають профілограмою (рис. 2.4), яку розглядають на базовій довжині l , що використовується для відокремлення нерівностей, які характеризують шорсткість поверхні.

Шорсткість поверхні оцінюється за нерівностями реального профілю від середньої лінії профілю m - базової лінії, яка має форму номінального профілю та ділить реальний профіль так, що в межах базової довжини сума квадратів відхилень профілю від цієї лінії мінімальна. Відхилення профілю y – відстань між точкою реального профілю та базовою лінією.

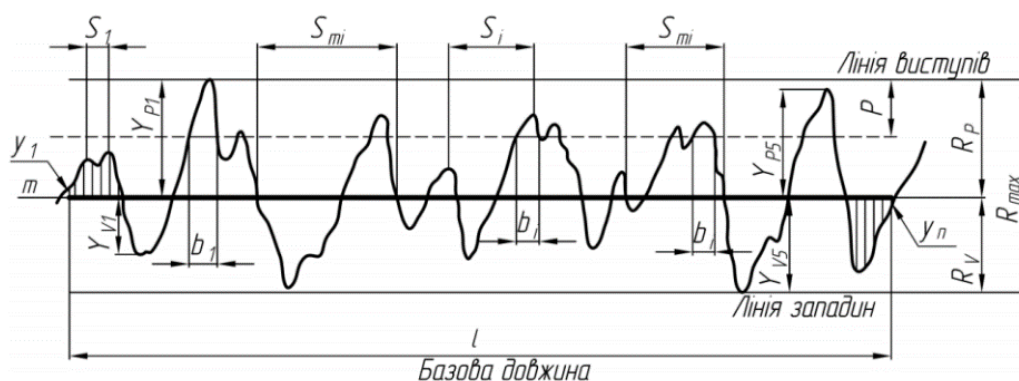


Рис. 2.4 Профілограма профілю поверхні металу

Виступ профілю – частина реального профілю, що з'єднує дві сусідні точки перерізу його з середньою лінією профілю і направлена із тіла. Западина профілю

– частина реального профілю, що з'єднує дві сусідні точки перерізу його з середньою лінією профілю та направлення в тіло.

В роботі використовували профілограф-профілометр TR-100. Відповідно до ДСТУ 2413-94, ГОСТ 2789-73 регламентуються 6 основних параметрів шорсткості поверхні серед яких три параметри– висотні або вертикальні (R_a , R_z й R_{max}), а три– крокові або горизонтальні (S_m , S та t_p).

Середнє арифметичне відхилення профілю R_a – середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини l за дискретного способу оцінювання розраховують за формулою:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (2.8)$$

де n – кількість дискретних відхилень профілю в межах базової довжини l ;
 y_i – відхилення профілю у вибраних (дискретних) точках.

Шорсткість поверхні визначали на основі існуючої класифікації (14 класів шорсткості абр чистоти), приведеної в таблиці 2.1

Таблиця 2.1

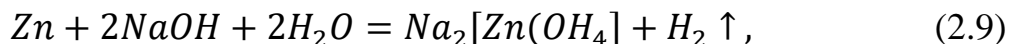
Класи частоти обробки поверхонь

Позначення	μ_{ck} , мікрони	Позначення	μ_{ck} , мікрони
▽1	100-50	▽8	0,8-0,4
▽2	50-25	▽9	0,4-0,2
▽3	25-12,5	▽10	0,2-0,1
▽4	12,5-6,3	▽11	0,1-0,05
▽5	6,3-3,2	▽12	0,05-0,025
▽6	3,2-1,6	▽13	0,025-0,012
▽7	1,6-0,8	▽14	0,012-0

2.5. Визначення протекторних осередків на поверхні сталі при її обробці електроіскровим механічним методом з оцинкованими обертовими щітками

Для визначення присутності цинкових осередків на поверхні сталевих зразків, оброблених оцинкованими щітками (у порівнянні зі звичайними

сталевими щітками), їх піддавали травленню у надлишку розчину 10 % NaOH у ванночках прямокутної форми протягом 3-х з перебігом реакції:



Після цього отриманий розчин аналізували на атомноадсорбційному спектрофотометрі марки ЭТА-1 (рис. 2.5), попередньо виконавши розведення лужного екстракту до концентрації робочого діапазон приладу.

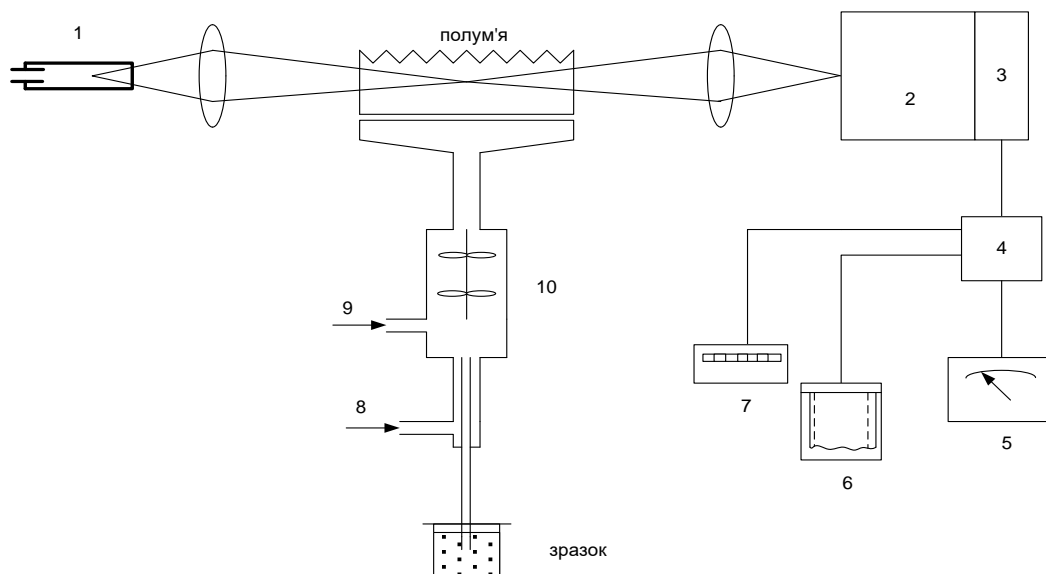


Рис. 2.5 Схема атомно-адсорбційного спектрофотометру ЭТА-1

- 1 – випромінювач світлової хвилі, 2 – монохроматор, 3 – детектор,
 4 – підсилювач, 5 – вимірювальний прилад, 6 – самописець,
 7 – друкувальний прилад, 8 – подача окиснювача, 9 – подача палива,
 10 – розпилювальна камера з розпилювачем.

Послідовність виконання вимірювань на приладі ЭТА-1 складається з наступних операцій:

- встановлення необхідної власної довжини хвилі для кожного елементу після увімкнення світлової трубки;
- прогрівання приладу з наступним увімкненням подачі повітря та ацетилену, розпилювача та запалювання пальника;
- проведення аналізу стандартної проби з визначеним вмістом речовини;
- фіксування показників приладу та їх перерахунок по таблиці коефіцієнтів.

При проведенні аналізу, досліджуваний розчин з ємності для аналізованих речовин потрапляв в розпилювач 10, де його пари змішувалися з ацетиленом 9 та повітрям 8. Отримана суміш спалювалася на відкритому полум'ї пальника. Через полум'я пропускали світловий промінь від джерела світла 1, який переводив атоми речовини цинку до аналізаторів 2 та 3. Дані фіксували вимірювальним приладом 4 та подавали на друкувальні пристрої.

2.6. Метод визначення поверхневого натягу водних розчинів ПАР та їх сумішей за допомогою приладу Ребіндера

Поверхневу активність окремих ПАР та їх бінарних сумішей за різних температур визначили на межі поділу водний розчин – повітря, використовуючи прилад Ребіндера (рис 2.6), який вимірює максимальний тиск бульбашки на кінці капіляра. Метод забезпечує високу точність вимірювання поверхневого натягу водних розчинів, є статичним і враховує повільне встановлення рівноваги між об'ємною і поверхневою концентраціями ПАР.

Під час експериментів швидкість утворення бульбашок на кінці капіляра зменшували доти, доки перепад тиску на манометрі-тягомірі переставав залежати від швидкості утворення бульбашок, що наближувало умови у поверхневому шарі до рівноважних.

Водно-сольове середовище відповідало моделі водопровідної води (по 0,3 г/л NaCl, NaHCO₃ та Na₂SO₄). На початку кожного вимірювання обов'язково виконували калібрування приладу по дистильованій воді, поверхневий натяг якої за різних температур відомий. Видалення газоподібних речовини, насамперед, вуглекислого газу, з дистильованої води здійснювали за рахунок попередньо продовженого кип'ятіння.

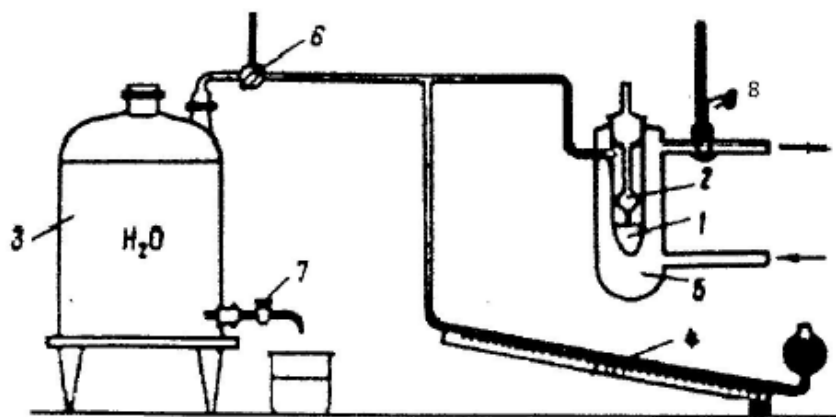


Рис. 2.6 Схема установки для вимірювання поверхневого натягу рідини за методом Ребіндера

1 – вимірювальна комірка, 2 – капіляр, 3 – вакуумна система,
4 – водяний тягомір, 5 – сорочка підтримування температури комірки 1,
6 – кран, 7 – кран вакуумної системи, 8 – термометр.

Поверхневий натяг розчинів визначали за найбільшим тиском у газових бульбашках, за яким відбувається його відрив від капіляру, що торкається поверхні рідин та обчислювали зі співвідношення:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{P_x}{P_0}, \quad (2.10)$$

$$\sigma_x = \frac{(\sigma_0 \cdot P_x)}{P_0}, \quad (2.10)$$

де σ_x і σ_0 – поверхневий натяг досліджуваного водного розчину і стандартної речовини – H_2O , відповідно;

P_x і P_0 – показання тягоміру, визначені для одного й того ж капіляру і за однакових умов.

Враховуючи, що співвідношення сталих величин є константою K капіляру, робоча формула обчислення поверхневого натягу водних розчинів матиме вигляд:

$$\sigma_x = K \cdot P_x, \quad (2.11)$$

Кожний дослід повторювався не менше 10 разів, а результати усереднювали.

2.7. Метод визначення мікротвердості сталі

Мікротвердість сталі Ст.20 визначали за допомогою мікротвердоміра марки ТД-42 за шкалою Брінелля (в N/mm^2). Зразки сталі у вигляді прямокутних плоских пластин розміром 60 мм × 30 мм × 10 мм з класом чистоти 7 знежирювали, промивали спиртом, дистильованою водою та фіксували на металевій станині за допомогою вакуумної замазки. Мікротвердість металу вимірювали у стані його постачання; після витримування у досліджуваних розчинах окремих ПАР та їх сумішей упродовж 30 хв. Кількість вимірів для кожного зразку складала від 5 до 10, а їх результат усереднювали.

2.8. Метод ізомольярних серій

Метод застосовували для систематичного дослідження залежностей ефективності дії бінарних інгібіторів корозії сталі або сумішей ПАР від молярного співвідношення концентрацій їх складових у розчинах. Його зміст полягав в отриманні графічних залежностей між цими чинниками за умов збереження сталої сумарної концентрації речовин у розчині. Як показали дослідження, метод доцільно застосовувати для вивчення механізму дії складів та виявлення областей і умов існування синергічних станів у бінарних системах.

2.9. Прискорені корозійні випробовування сталі в камері вологи

Для визначення корозійної стійкості сталі після її електроіскрової механічної обробки сталевими та оцинкованими щітками використовували камеру вологи Г-4 (рис. 2.7).

Зразки витримували у камері в атмосфері водяної пари за температури 40 °С протягом 60 годин (ГОСТ 20.57.406 – 81). Через кожні 10, 20, 40 та 60 годин їх виймали, фотографували, визначали число корозійних уражень і кількісно оцінювали корозію уразниковим показником (K_n):

$$K_n = \frac{n}{S},$$

(2.12)

де n – кількість виявлених уражень;

S – площа поверхні сталевих зразка, cm^2

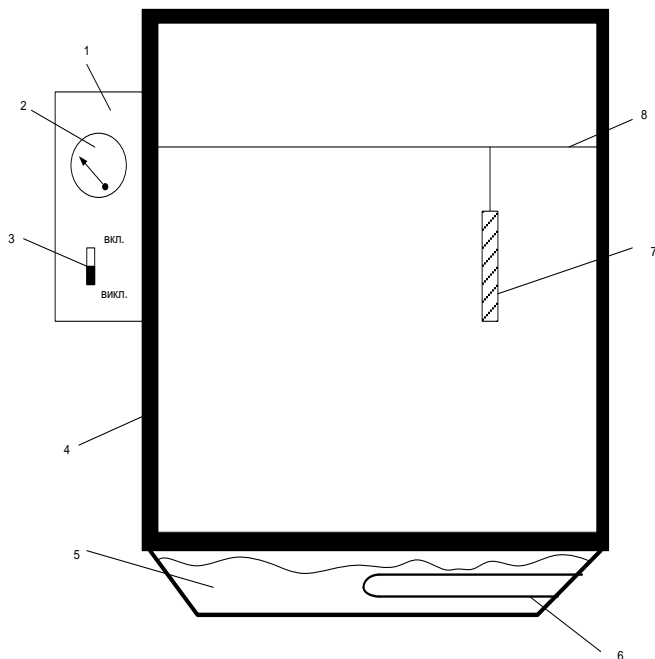


Рис. 2.7 Схематичне зображення камери вологи Г-4

1 – блок контролю; 2 – температурний датчик; 3 – вимикач; 4 – корпус; 5 – резервуар з водою; 6 – спіраль; 7 – зразок металу; 8 – нитка для фіксації зразків.

2.10. Прискорені корозійні випробування в камері соляового туману

Глибину проникнення підшарової корозії визначали після витримування зразків Ст. 20 розміром 130 мм × 30 мм × 10 мм з попередньо нанесеним ЛФП товщиною 200 мкм в камері соляового туману КСТ-1 (3% NaCl за температури 40 °C) протягом 720 годин (ГОСТ 9.308-85) та 168 годин для зразків з попередньо нанесеними штучними механічними пошкодженнями у вигляді надрізу у формі кола до металооснови під кутом 45 °. Після випробувань на зразках робили по 8 надрізів між собою, обережно зчищали ЛФП по секторах і вимірювали діаметр нового кола, утвореного внаслідок розвитку, перебігу та поширення процесу корозії під покриттям. На кожному пошкодженні виконували по 8 вимірювань і значення усереднювали. Глибину поширення корозії W_d обчислювали за формулою:

$$W_d = \frac{d-d_0}{2}, \quad (2.13)$$

де d_0 і d – діаметр, відповідно, штучного механічного пошкодження ЛФП і поширення корозії, мм

2.11. Методи визначення якості лакофарбових покриттів

Оцінювали вплив методів піскоструминної обробки, електроіскрової механічної обробки сталевую та оцинкованою щітками сталевих поверхонь на якісні характеристики нанесених епоксидного, акрилового та алкідного ЛФП. Покриття наносили на металеві поверхні валиками у 3-4 шари, товщиною від 150 мкм до 200 мкм, що відповідало величинам, прийнятим у промисловості.

Загальну товщину контролювали за допомогою товщиноміру КОНСТАНТА К-5. Епоксидну фарбу марки Tiscurila Termacout RM-40 готували змішуванням смоляної частини і затверджувача у співвідношенні 7:2. Нанесені покриття висушували на повітрі протягом 24 годин.

2.12. Визначення адгезії ЛФП до поверхні сталі

Адгезія покриття до металевої поверхні – найважливіший показник його протикорозійної захисної здатності. Адгезію ЛФП до сталевих поверхонь, підготовлених різними методами, досліджували методами «грибків» та ґратчастих надрізів, зокрема, шляхом порівняння результатів показника до та після прискорених випробувань зразків у КСТ – 1.

За першим методом за допомогою адгезиметра Константа С-5 (ДСТУ 4219-2003) визначали зусилля, необхідне для відриву покриття від металу у напрямку, перпендикулярному площі його поверхні покриття. При виконанні вимірювань дотримувалися умов, що адгезійна міцність покриття повинна бути меншою, ніж міцність самої лакофарбової плівки, а адгезія клею до диску грибка і ЛФП – більшою. Результати дослідів багаторазово дублювали, а округлені до цілих чисел отримані значення сили відриву (у МПа), усереднювали.

При вимірюванні адгезії ЛФП методом ґратчастих надрізів на поверхню лакофарбового матеріалу наносили горизонтальні і вертикальні надрізи довжиною не менше 20 мм спеціальним лезом на відстані 3 мм між собою і 10 мм від кінців зразка. Розміри отриманих квадратів решітки складали 3×3 мм.

Оцінювання стану покриття виконували за чотирибальною шкалою візуальним методом при оптичному збільшенні 10^{\times} .

2.13. Визначення перехідного опору ЛФП

До зразків сталі, оброблених методами піскоструминного та електроіскрового сталевую та оцинкованою (Zn-електролітичне покриття) щітками очищення, з нанесеними ЛФП кріпили ємності радіусу $r_{\text{емн}}$ з розчином 3% NaCl. Кожні 20 діб визначали опір покриттів $R_{\text{ЛФП}}$ за допомогою приладу ТЕРАОММЕТР Е6-13А і розраховували його перехідний опір $R_{\text{пер}}$ ($\Omega \cdot \text{м}^2$):

$$R_{\text{пер}} = R_{\text{ЛФП}} \times r_{\text{емн}}, \quad (2.14)$$

2.14. Визначення міцності лакофарбового покриття під час удару

Метод базується на використанні пристрою ударного У, принцип дії якої полягає у визначенні максимальної висоти, при падінні з якої вантаж спеціального призначення вагою 1 кг не завдає видимих механічних пошкоджень на поверхні зразка з ЛФП. Якщо зразок витримує три удари з однакової висоти без видимих пошкоджень, то він проходить випробовування.

Висновки до розділу 2

1. У розділі наведено основні об'єкти, методи, умови проведення корозійних досліджень, а також схеми установок та принцип роботи приладів та устаткування, необхідних для аналізу протикорозійної ефективності як запропонованих методів підготовки поверхонь, так і систематичного дослідження ефективності дії бінарних інгібіторів корозії сталі та сумішей ПАР.

2. Визначено основні залежності для розрахунку показників протикорозійної захисної здатності та стійкості зразків в умовах прискорених корозійних випробувань.

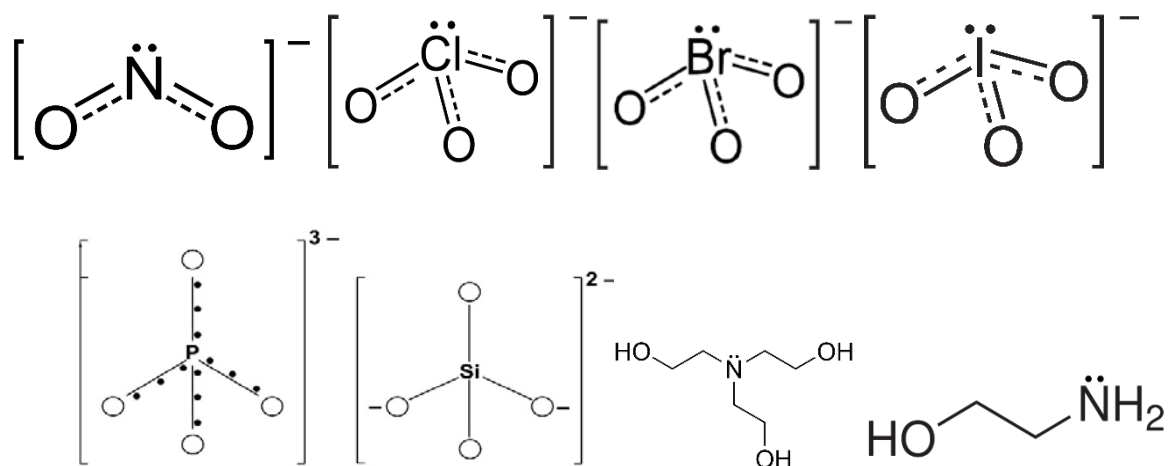
3. Запропоновано застосування методу ізомолярних серій для дослідження механізму дії сумішей інгібіторів корозії і сумішей ПАР, а також залежності їх ефективності від концентрації і співвідношення компонентів у водно-сольових розчинах.

4. Обґрунтовано використання сучасних стандартизованих методів корозійних випробувань та електрохімічних методів задля визначення впливу електроіскрової механічної підготовки поверхонь, інгібіторів корозії та ПАР на основні фізико-механічних та захисні властивості покриттів.

РОЗДІЛ 3. ЦІЛЕСПРЯМОВАНА РОЗРОБКА СИНЕРГІЧНИХ СУМІШЕЙ ІНГІБІТОРІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ В НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

3.1. Визначення термодинамічних умов захисту сталі від корозії за допомогою інгібіторів в нейтральних середовищах

Розділ третій містить результати щодо цілеспрямованого створення і дослідження синергічних композицій інгібіторів різного механізму дії для протикорозійного захисту сталі від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових середовищах. За цих умов спряжена катодна реакція корозії металу відбувається за рахунок відновлення розчиненого молекулярного кисню, що характеризується дифузійним механізмом і завдяки можливості прямого та бокового підводу деполаризатора до поверхні металу важко піддається гальмуванню. Досліджували вплив окремих інгібіторів різного механізму дії та їх сумішей на анодні і катодні реакції корозії з метою їх уповільнення шляхом утворення поверхневих захисних пасивуючих плівок. Використовували окремі інгібітори та їх бінарні суміші, а саме: оксоаніони XO_n^- (NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-); аніони солей, які утворюють з іонами Fe^{2+} важкорозчинні солі (SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}) і адсорбційні інгібітори ряду органічних амінів [82]:



Для визначення механізму дії індивідуальних інгібіторів і їх бінарних композицій, а також умов формування на сталі термодинамічно стійких форм

захисних фазових плівок гідратованих оксидів феруму (ІІІ) і пасивації поверхні металу застосовували діаграму Пурбе ($E - pH$) для системи $Fe - H_2O$ (рис. 3.1) [50], яка розглядає усі можливі рівноваги системи, в яких беруть участь метал, його іони, кисень, водень, вода та її іони. Для побудови діаграми Пурбе (розрахунку електродних потенціалів заліза за різних значень pH) використовували концентрацію іонів заліза (ІІ) 10^{-4} моль/дм³. Лінії діаграми поділяють області електродних потенціалів і pH , кожна з яких характеризується одним термодинамічно-стійким станом системи $Fe - H_2O$, якому відповідає певний склад і фазовий стан.

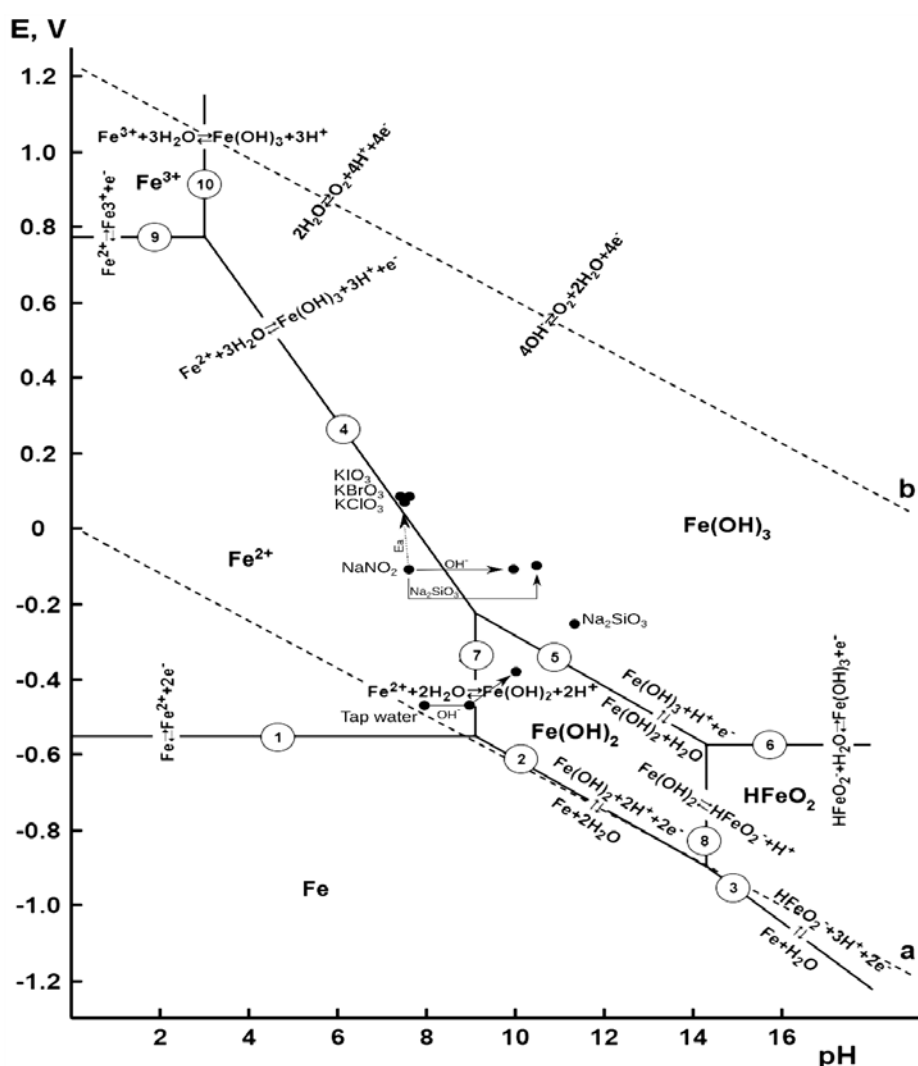
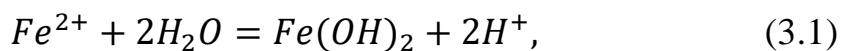


Рис. 3.1 Діаграма Пурбе системи Fe – H₂O

Водневий показник фонового водно-сольового розчину (модель водопровідної води) впливає на корозійну стійкість сталі. За діаграмою Пурбе при збільшенні рН вище 9 відбувається перехід від продуктів корозії –

гідратованих катіонів феруму (II), до гідроксиду феруму (II). Залежність E – pH перетинає вертикальну лінію 7 діаграми, тобто змінюється термодинамічно стійка форма продуктів за реакцією:



Залежність $E_{кор}$ – pH після перетинання вертикальної лінії 7 діаграми зазнає характерного вигину у позитивний бік. Ці спостереження узгоджуються з результатами РЕМ, а саме: при збільшенні pH і переході до області термодинамічної стійкості твердої фази $Fe(OH)_2$ спостерігається зменшення корозійного ураження металу (рис 3.2).

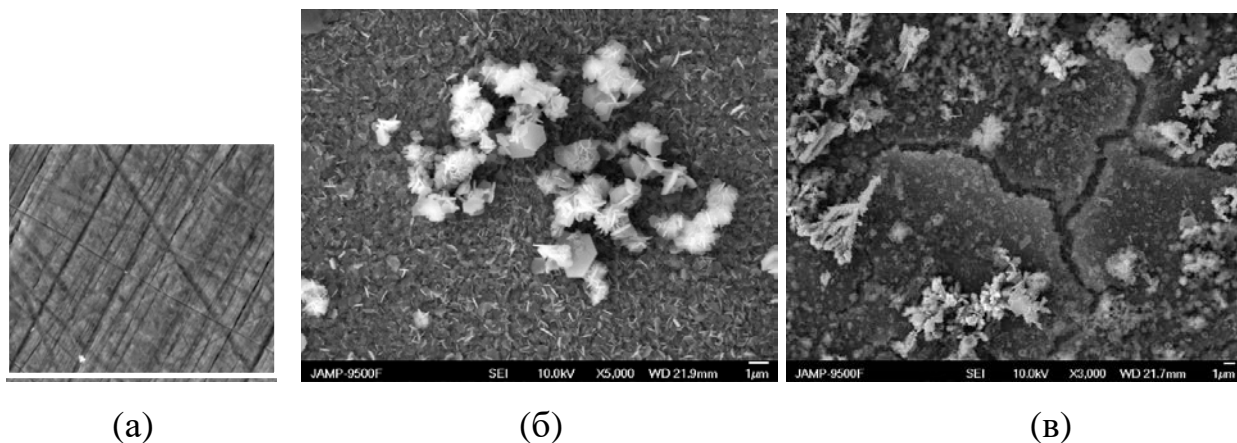


Рис. 3.2 РЕМ поверхні сталі Ст.20 у стані поставки (а), після експозиції у фоновому водно-сольовому розчині з pH 7,3 (б) та pH 10 (в)

За результатами поляризаційних вимірювань у разі підвищення pH спостерігається незначне гальмування анодної реакції іонізації металу, яка перебігає в активній області. При переході до зони термодинамічно стійкого стану $Fe(OH)_2$ за $pH > 9$ (рис. 3.1) на анодній кривій сталі виникає невелика ділянка пасивації за рахунок утворення поверхневої захисної плівки (рис. 3.3). Це узгоджується з уявленнями Еванса і Розенфельда, які висловлювали сумнів щодо здатності осаджуваного $Fe(OH)_2$ створювати достатню пасивацію сталі.

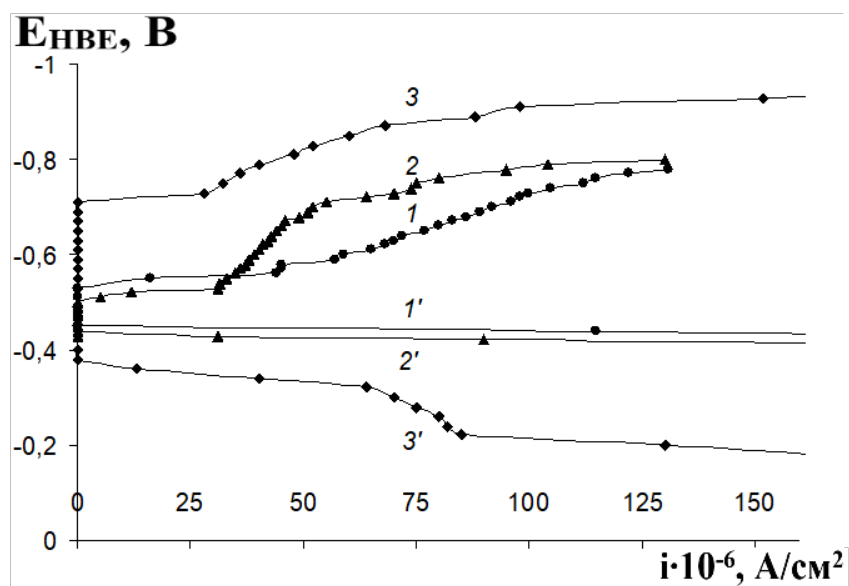


Рис. 3.3 Катодні (1 - 3) та анодні (1' - 3') поляризаційні криві сталі 08 кп у фоновому водно-сольовому розчині при рН 8 (1, 1'), рН 9 (2, 2') та рН 10 (3, 3')

3.2. Механізм дії інгібіторів оксидної і сольової пасивації та адсорбційних інгібіторів на корозійну і електрохімічну поведінку сталі у нейтральних середовищах

До інгібіторів оксидної пасивації належать оксоаніони, а саме нітрити, хлорати, хромати. Механізм дії індивідуального нітрит-іона у нейтральному середовищі можна пояснити його адсорбцією на поверхні металу за участю активної пари електронів на sp^2 -гібридній орбіталі центрального атома нітрогену (рис. 3.4 а), що підтверджується порівняннями його інгібуючої дії з координаційно насиченим аналогом – нітрат-іоном (рис. 3.4 б), який не має такої пари електронів і тому не впливає за цих самих умов на корозійний процес [85]:

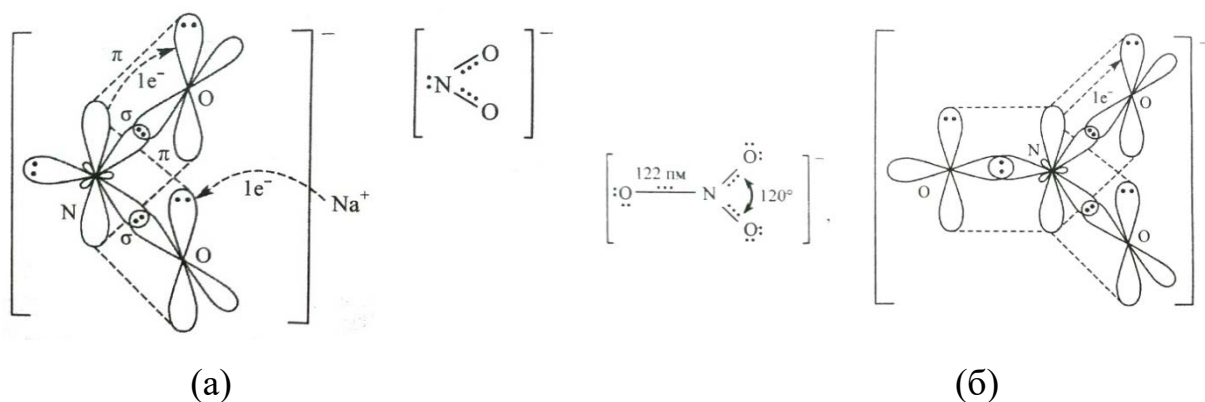


Рис. 3.4 Геометрія будови нітрит-іону (а) та нітрат-іону (б)

За результатами поляризаційних вимірювань у фоновому розчині моделі водопровідної води за рН 7,3 додавання нітриту натрію викликає уповільнення анодної реакції корозії сталі, зміщує її потенціал у позитивну сторону і створює гальмування корозійного процесу. За діаграмою Пурбе (рис. 3.1) продуктами корозії в цьому випадку виступають гідратовані іони Fe^{2+} , які за цих умов є термодинамічно стійкою формою у системі $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$. Додаток мало впливає на кінетику катодного процесу відновлення кисню, а анодна реакція іонізації металу при корозійному потенціалі відбувається в активній області (рис. 3.5). Оксидна пасивація може досягатися тільки при збільшенні потенціалу вище Фладе-потенціалу за 0,1 В, що відповідає зовнішньому анодному електрохімічному захисту (рис. 3.5), що за діаграмою Пурбе відповідає переходу системи $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ у стан стійкості гідратованих оксидів феруму (III), які здатні утворювати щільні пасивуючі плівки (рис.3.1).

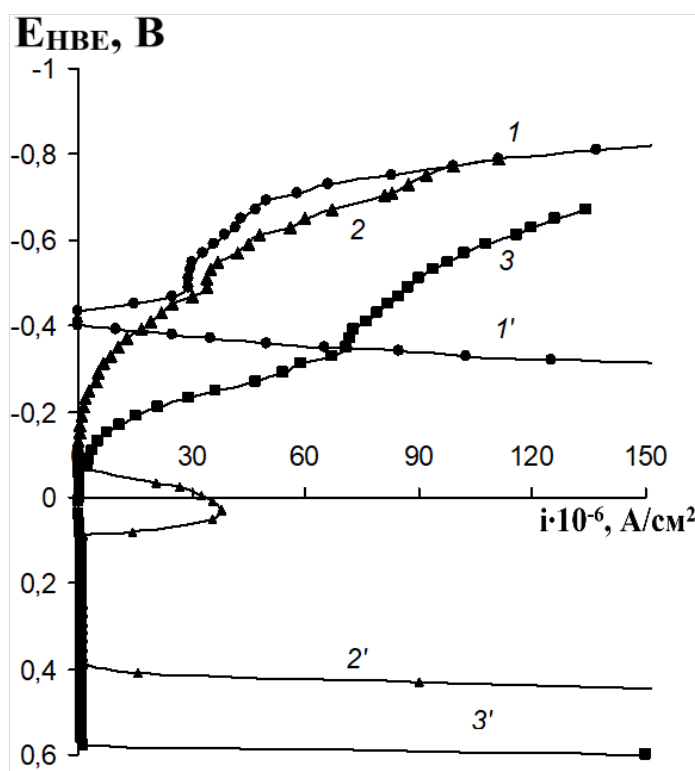


Рис. 3.5 Потенціостатичні катодні (1 - 3) та анодні (1' - 4') поляризаційні криві сталі 08 кп у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності 0,03 моль/дм³ NaNO_2 за рН 7,38 (2, 2') та рН 10 (3, 3')

Вищенаведене узгоджується з результатами дослідження поверхневої плівки сталі методом REM після її експонування у фоновому розчині, які показують за концентрації $0,03 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaNO}_2$ (pH 7,3) схильність металу до локальних пітингових корозійних уражень (рис. 3.6), а елементний склад поверхневого шару містить нітроген і свідчить про присутність адсорбованих NO_2^- -іонів.

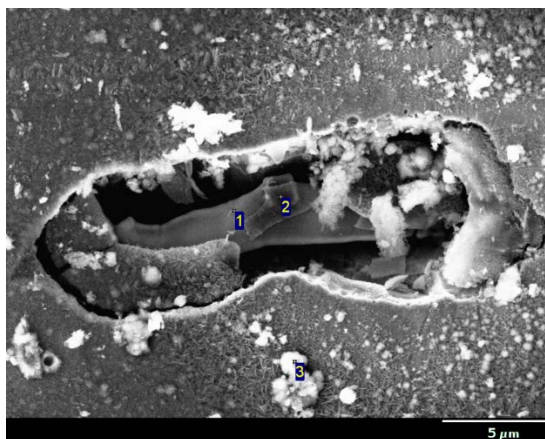
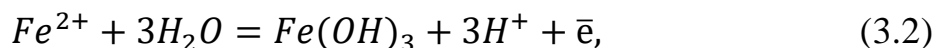


Рис. 3.6 REM поверхні сталі 08 кп після витримки у фоновому розчині з добавкою $0,03 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaNO}_2$ за pH 7,3

Нами показано, що ступінь захисту сталі в присутності нітрит-іонів може бути сильно збільшена до повного захисту металу (рис 3.5) за рахунок збільшення значень pH середовища до умов переводу системи $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ у стан пасивації гідратованими оксидами феруму (III) при перетині лінії 4 (рис. 3.1) за реакцією:



Поляризаційні вимірювання в присутності NaNO_2 за pH 10 (рис. 3.5) свідчать про значне прискорення катодного процесу і гальмування анодного, що можна пояснити відновленням NO_2^- — іонів з асиміляцією електронів, які вивільняються у наведеній реакції. Ефект закономірно посилюється при збільшенні концентрації добавки, а саме: спостерігається посилення активації катодної реакції і зміщення корозійного потенціалу та потенціалу пітингоутворення металу у позитивний бік зі зростанням протяжності зони повної пасивації металу, причому на кривих катодної поляризації відсутні хвилі, характерні для процесу відновлення кисню (рис. 3.5).

На користь підтвердження цих результатів, РЕМ ілюструють рівномірну морфологію поверхні сталі і відсутність корозійних уражень (рис. 3.7), а елементний аналіз поверхні металу показує збільшення вмісту кисню та зменшення нітрогену при переході до рН 10, що відповідає запропонованим уявленням.

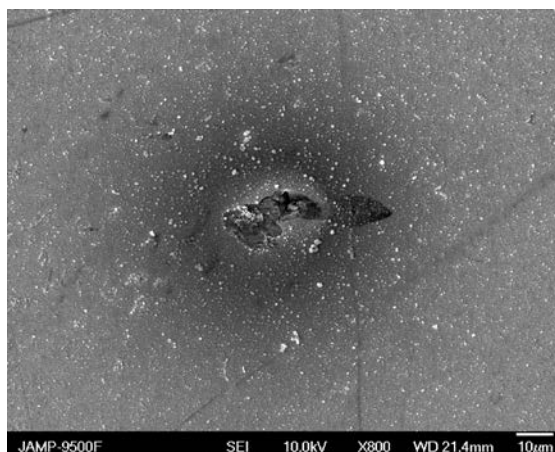


Рис. 3.7 РЕМ поверхні сталі 08 кп після витримки у фоновому розчині з добавкою 0,03 моль/дм³ NaNO₂ за рН 10

Отже, за $\text{pH} \geq 10$ відбувається сумісна дії двох факторів – адсорбції NO_2^- – іонів, яка викликає зміщення корозійного потенціалу у позитивний бік, і збільшення рН середовища, що разом переводять систему Fe – H₂O до термодинамічно стійкої фази гідратованих оксидів феруму (III). Таким чином, можна зробити висновок щодо виникнення своєрідного ефекту синергізму між зазначеними чинниками.

Така закономірність має загальний характер. Так, раніше подібні ефекти були зазначені нами при застосуванні нітрофуранів, які за значень рН 7...9 мало впливали на корозію сталі, але при рН 10 спостерігалось їх інтенсивне відновлення з прискоренням катодного процесу і гальмуванням анодного з повним захистом поверхні [1].

Інгібуюча дія оксогалогенідів X_3^- (X = Cl, Br, I) обумовлена їх відновленням і прискоренням катодного процесу корозії сталі, завдяки чому відбувається зміщення потенціалу корозії до позитивних значень і, як наслідок, пасивація поверхні.

Це можна також пояснити на підставі діаграми Пурбе (рис. 3.1). В присутності сильних окисників потенціал сталі підвищується до значень переходу системи Fe – H₂O у термодинамічно стійкий стан гідратованих оксидів феруму (III), які забезпечують пасивацію сталі. Криві анодної поляризації містять зону повної пасивації металу за pH 7,38 та pH 10 (рис. 3.8).

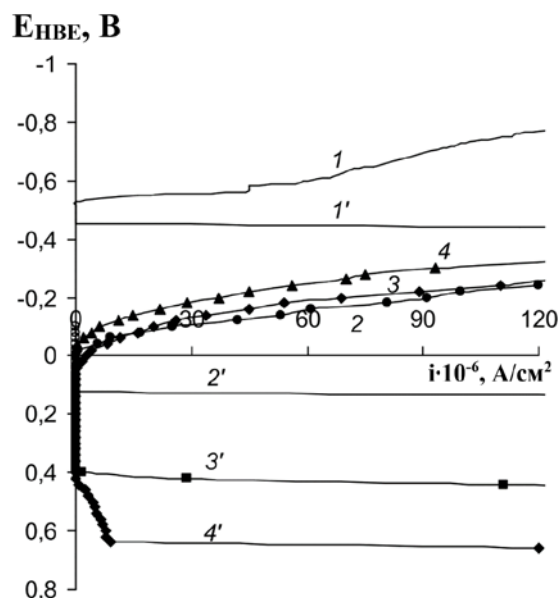


Рис. 3.8 Катодні (1-4) та анодні (1'-4') поляризаційні криві сталі 08 кп за pH 7,38 у фоновому водно-сольовому розчині (1,1'), в присутності 0,03 моль/дм³ KClO₃(2,2'), 0,03 моль/дм³ KBrO₃(3,3') та 0,03 моль/дм³ KIO₃(4,4')

Аналіз морфології оксидної плівки феруму (III), утвореної в присутності KClO₃, показує її рівномірну структуру без пітінгових уражень (рис. 3.9), а результати дослідження елементного складу засвідчили повну відсутність хлору (табл. 3.1).

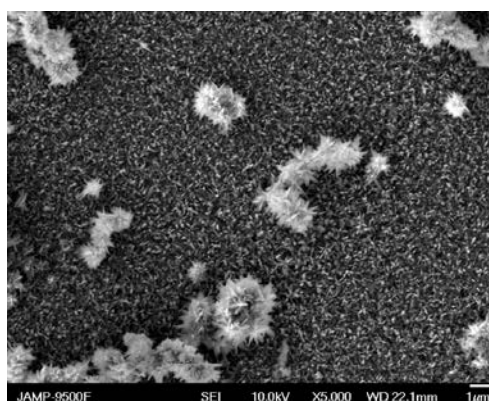


Рис. 3.9 РЕМ поверхні сталі Ст 20 після експозиції у водно-сольовому розчині в присутності 0,03 моль/дм³ KClO₃ за pH 7,38

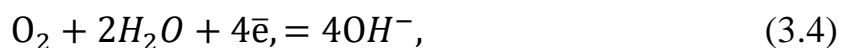
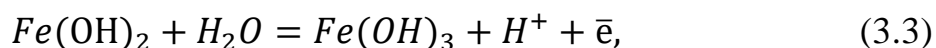
Склад поверхневої захисної плівки на Ст.20 після витримки зразків у водно-сольовому розчині в присутності 0,03 моль/дм³ KClO₃ за pH 7,38

Елемент	C	N	O	Na	Al	Si	Mn	Cl	Fe	Всього
% ат.	2.0	1.11	65.0	0.03	0.12	0.21	0.42	0.00	31.0	100.0

Інгібуючі властивості силікатів, фосфатів обумовлені їх адсорбційною здатністю та блокуванням поверхні сталі важкорозчинними солями з катіонами феруму (II), які утворюються на попередніх стадіях корозії. Але наведені уявлення щодо механізму дії сольових пасиваторів не враховують вплив процесу гідролізу добавок за аніонами солей, утворених сильною основою та слабкою кислотою. Гідроліз спричиняє значне підлужування середовища, яке залежно від концентрації інгібітору може сягати $\text{pH} \geq 10 \dots 11$. Потенціал корозії металу і pH збільшуються і система $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ переходить у зону пасивного стану (рис. 3.1).

Можна припустити, що підвищення pH середовища при додаванні силікату або фосфату початково викликає формування гідратованих оксидів феруму (II).

Цей процес відбувається при перетинанні системою вертикальної лінії 7 діаграми, з наступним її окисненням в аерованому корозійному розчині (перетин лінії 5 діаграми) завдяки зміщенню потенціалу корозії у позитивний бік в присутності важкорозчинних солей феруму (II):



Така інтерпретація підтверджується результатами енергодисперсійного аналізу, який показує присутність значної кількості кисню та силіцію в утворених на сталі плівках (61,7 ат. % і 10,3 ат. % відповідно).

За цих умов відбувається одночасний вплив двох факторів – формування на поверхні металу оксидної плівки феруму (III) і нерозчинних солей феруму (II). Як результат на кривих анодної поляризації сталі присутні ділянки повної пасивації (рис. 3.10).

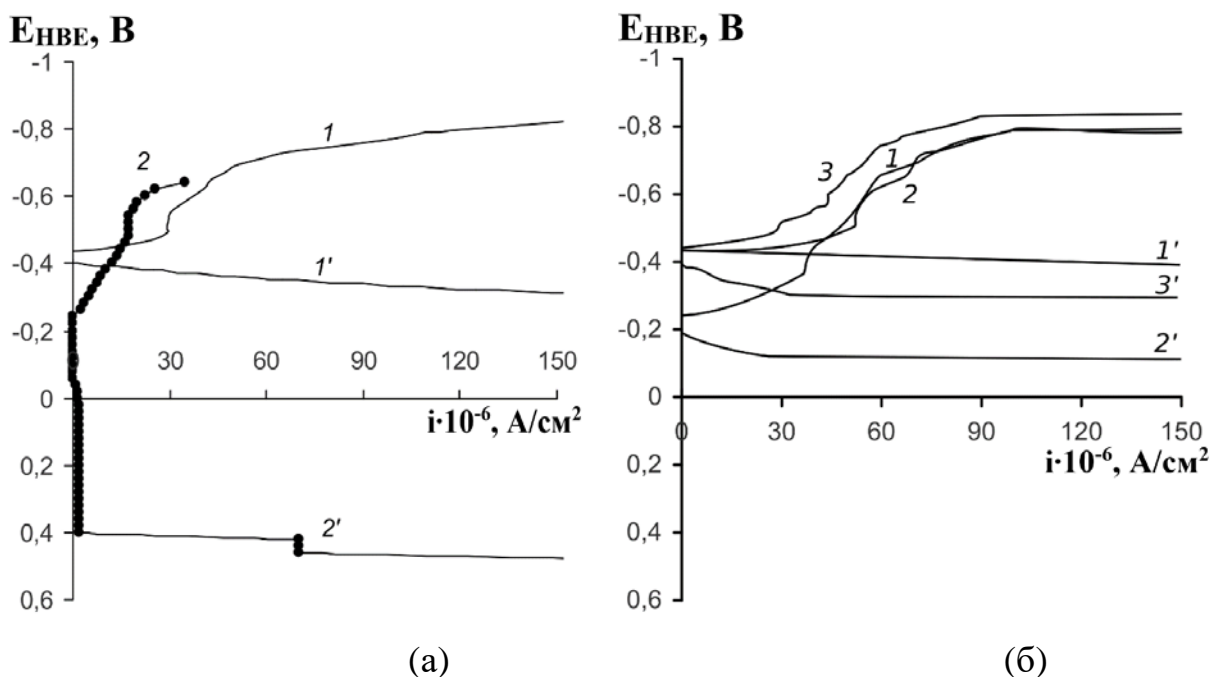


Рис. 3.10 Катодні (1 - 3) та анодні (1' - 3') поляризаційні криві сталі 08 кп:

а) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1') та в присутності

0,03 моль/дм³ Na₂SiO₃ за рН 11,03 (2, 2');

б) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності

0,03 моль/дм³ МЕА (2, 2') та 0,03 моль/дм³ ТЕА (3, 3')

Адсорбційні інгібітори ряду органічних амінів у водних розчинах поведуть себе як слабкі основи і викликають підлужування середовища. Потенціал корозії сталі зміщується у позитивний бік, а водневий показник при концентрації добавки 0,03 моль/дм³ становить рН 9,5.

За цих умов, згідно діаграми Пурбе, термодинамічно стійкими стають гідратовані оксиди феруму (II), які не здатні пасивувати поверхню металу порівняно з гідратованими оксидами феруму (III) (рис. 3.11 б). Можна вважати, що в присутності індивідуальних амінів відбувається взаємне накладання адсорбції інгібіторів і термодинамічно стійкого за цих потенціалів гідроксиду феруму (II) (рис. 3.1). На користь цієї точки зору свідчить більше значення корозійний потенціал сталі у присутності амінів порівняно з фоновим розчином за такого ж значення рН (рис. 3.1), і посилення гальмування анодної реакції іонізації металу при зростанні основності добавок від ТЕА до МЕА (рис. 3.11 б).

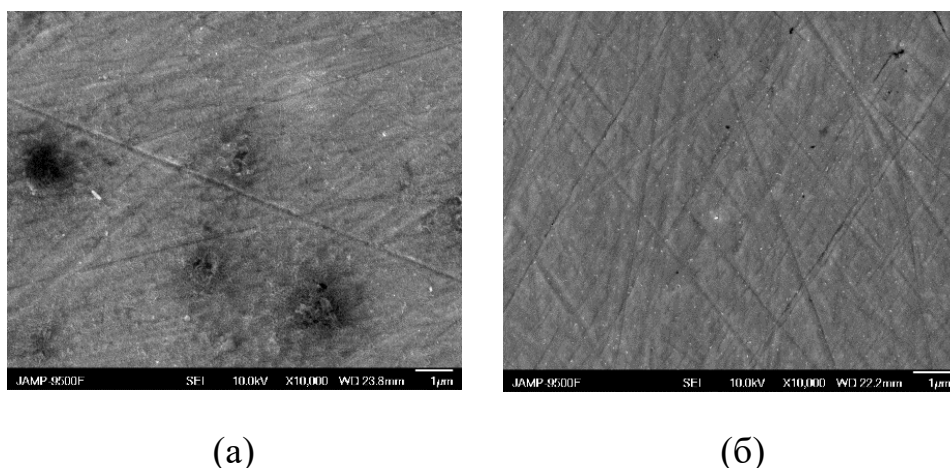


Рис. 3.11 РЕМ поверхні Ст.20 після експозиції у водно-сольовому розчині в присутності бінарних синергічних сумішей загальної концентрації 0,03 моль/дм³:

а) 0,01 моль/дм³ NaNO₂ + 0,02 моль/дм³ Na₂SiO₃ (1:2);

б) 0,01 моль/дм³ KClO₃ + 0,02 моль/дм³ Na₂SiO₃, (1:2).

3.3. Визначення синергічних ефектів в композиціях інгібіторів з різним механізмом дії для захисту сталі від корозії

Дослідження показали, що індивідуальні добавки різної природи, властивостей і механізму інгібуючої дії можуть бути основою для створення сумішей інгібіторів з синергічною дією компонентів. Бінарні суміші добавок з різним механізмом дії ряду оксоаніонів XO_n^- , які мають адсорбційно активні електронні пари на гібридних орбіталях центрального атома кислотоутворювача, з інгібіторами типу силікатів, фосфатів, або амінів здатні до одночасного зміщення у позитивний бік потенціалів металів і рН середовища.

Згідно діаграми Пурбе (рис. 3.1), це призводить до формування на сталевій поверхні термодинамічно стійких гідратованих оксидів феруму (III), які за результатами РЕМ і фазового аналізу мають структури гетиту – оксигідроксиду феруму (III) FeO(OH), модифікованого нерозчинними солями феруму (II) або адсорбованими амінами.

Аналіз морфології захисних плівок, утворених в присутності різних інгібуючих сумішей за оптимальних молярних співвідношень їх компонентів

показує рівномірний і суцільний характер поверхневих плівок без корозійних уражень, які значно переважають дію окремих компонентів сумішей (рис. 3.11).

Елементний склад поверхневої плівки у разі застосування сумішей $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (рис. 3.11 а) і $\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (рис. 3.11 б) за pH 10 (табл. 3.2) показав практичну відсутність у ній відповідно нітрогену і хлору, що вказує на відновлення адсорбованих NO_2^- –іонів на поверхні металу при формуванні захисної плівки. Це узгоджується з аналогічною відсутністю нітрогену і хлору у фазових плівках при використанні тільки окремих нітриту чи хлорату (табл. 3.1).

Таблиця 3.2

Склад поверхні плівки Ст.20 за результатами ОЕС

Елемент	C	N	O	Na	Si	S	Cl	Ca	Fe	Total
$\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	2.7	0.8	57.6	0.2	14.3	0.4	-	0.5	23.5	100.0
$\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	1.7	1.3	61	-	15.7	-	-	-	20.3	100.0

Масометричні дослідження корозійної поведінки сталі у фоновому та інгібованих водно-сольових розчинах показали, що бінарні композиції оксоаніонів XO_n^- (NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) з солями типу Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 або амінами здатні значно перевищувати за своєю захисною дією їх складові, виявляти явище синергізму та забезпечувати повний захист сталі від корозії.

Ефективність сумішей залежить від природи компонентів, механізму їх дії та співвідношення концентрацій інгібіторів в агресивному середовищі. Для оптимізації складів бінарних композицій інгібіторів і з'ясування механізму їх дії у нейтральних водно-сольових середовищах застосовувався метод ізомолярних серії. Цей метод вперше запропонували І.М.Путілова, С.О.Балезіна, В.П.Бараннік для інгібування металів сумішами органічних інгібіторів в кислотному середовищі. Вони встановили характер графічних залежностей протикорозійної ефективності інгібіторів від співвідношень молярних концентрацій компонентів в бінарній суміші в умовах синергізму, адитивності і антагонізму. Автори показали, що в умовах адитивності графічна залежність має вигляд лінії, яка поєднує ефективності окремих компонентів суміші. Позитивне

відхилення від цієї лінії підтверджує наявність синергізму, а негативне – відповідає антагонізму [75]. За допомогою методу ізомолярних серій нами показано, що залежності ефективності бінарних складів від співвідношення молярних концентрацій їх складових (за умов сталої сумарної концентрації $0,03 \text{ моль/дм}^3$) мають екстремальний характер, де у екстремумах досягається максимальний захист сталі від корозії. Таке значення сумарної концентрації було обрано на підставі того, що за цією концентрацією досягаються високі значення захисної ефективності оксоаніонів. Це явище має загальний характер і притаманне різним інгібуючим сумішам, які характеризуються синергізмом у дії компонентів. З (рис.3.12) можна бачити, що екстремум ефективності суміші нітриту з силікатом і фосфатом, а також хлорату з силікатом і фосфатом спостерігається при співвідношенні молярних концентрацій компонентів, як 1:2, а в суміші нітриту з триетаноламіном спостерігається за їх молярного співвідношення як 1:1.

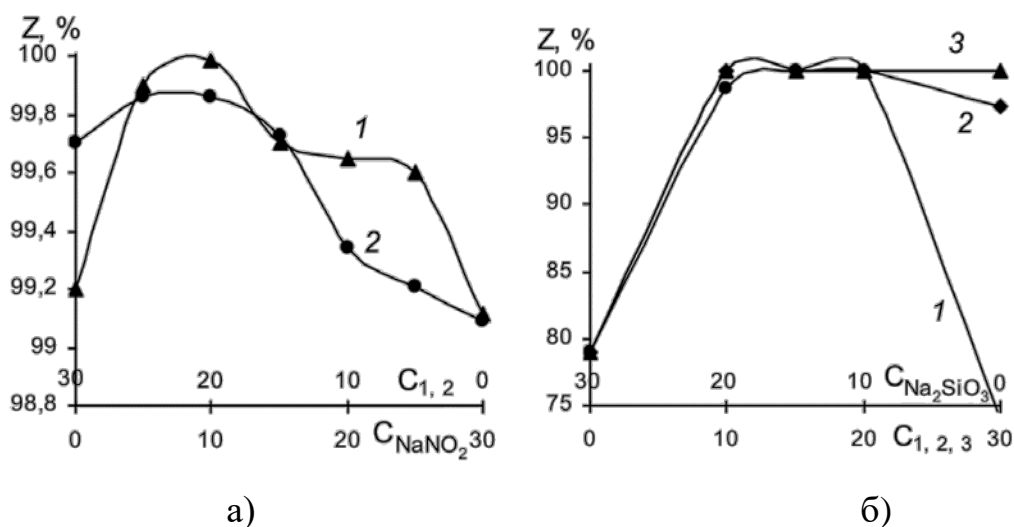


Рис. 3.12 Синергічні ефекти бінарних складів інгібіторів при корозії сталі 08 кп у водно-сольовому розчині:

а) $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (1), $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (2);

б) $\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (1), $\text{KBrO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (2), $\text{KIO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (3)

Висока синергічна ефективність бінарних сумішей інгібіторів та екстремальний характер кривих їх ізомолярних серій зберігається також за підвищених температур і агресивності середовища (рис. 3.13).

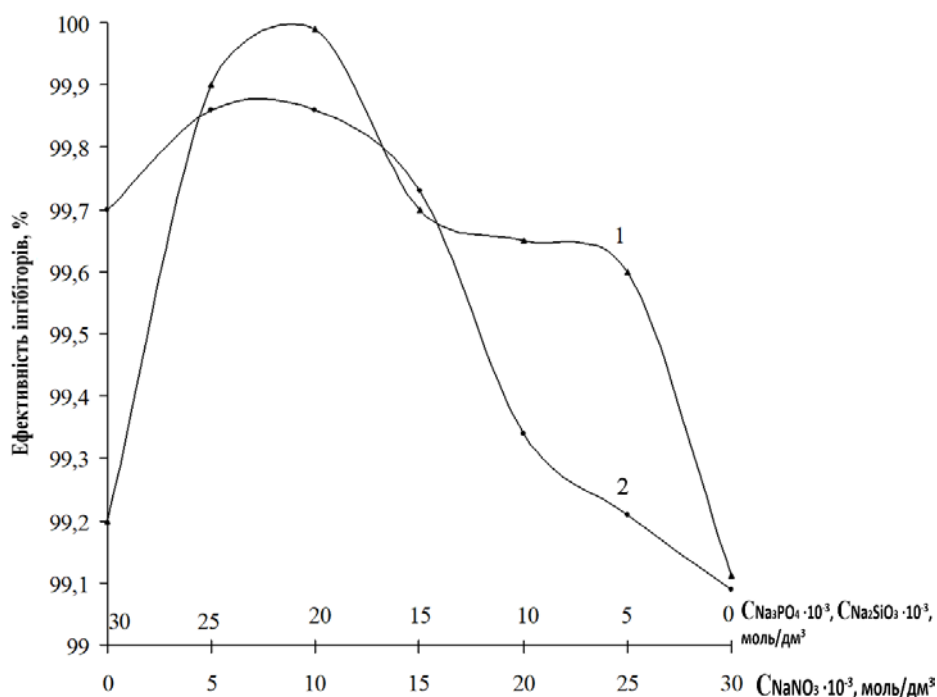


Рис. 3.13 Ефективність бінарних складів інгібіторів $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (1) та $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ (2) при корозії сталі 08 кп у водно-сольовому розчині за температури 60°C

За результатами електрохімічних досліджень у водно-сольових розчинах, наявність синергічних інгібуючих сумішей призводить до зміщення потенціалу корозії сталі у позитивний бік і пасивування поверхні, яке поширюється на значний інтервал анодних потенціалів, а потенціал пітінгоутворення віддалений від потенціалу корозії у позитивний бік на 0,8 – 1,0 В. Густина струму повної пасивації не перевищує декілька мікроамперів на квадратний сантиметр і визначає високу протикорозійну ефективність розроблених синергічних композицій. Це узгоджується з результатами масометричних досліджень, що також свідчить на користь повного протикорозійного захисту сталевій поверхні (рис. 3.14).

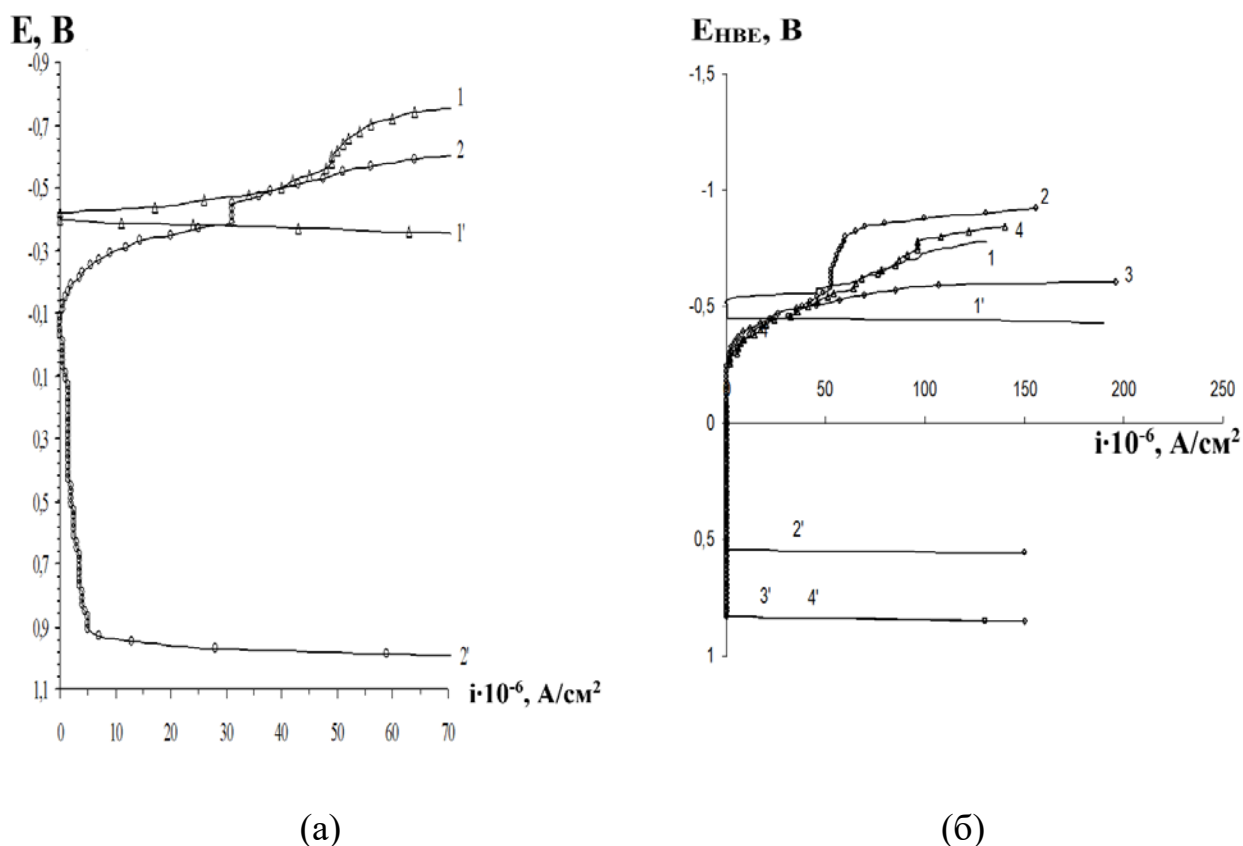


Рис. 3.14 Катодні (1-4) та анодні (1'-4') потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08 кп:

- а) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'),
в присутності 0,01 моль/дм³ NaNO₂ + 0,02 моль/дм³ Na₂SiO₃ (2, 2') за рН 10,8;
- б) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'),
в присутності 0,015 моль/дм³ KClO₃ + 0,015 моль/дм³ Na₂SiO₃ (2, 2') за рН 11,02,
в присутності 0,01 моль/дм³ KBrO₃ + 0,02 моль/дм³ Na₂SiO₃; (3, 3') за рН 11,1,
в присутності 0,01 моль/дм³ KClO₃ + 0,02 моль/дм³ Na₂SiO₃ (4, 4') за рН 11

Встановлено, що за зниження сумарної концентрації бінарної композиції нітриту з силікатом до 0,02 моль/дм³ і 0,01 моль/дм³ їх протикорозійні ефекти зберігаються на достатньо високому рівні (рис. 3.15, 3.16).

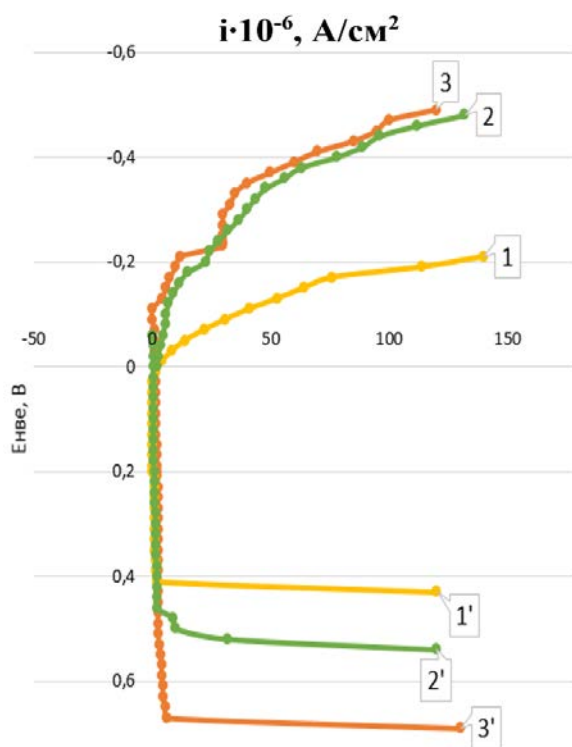


Рис. 3.15. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з сумарною молярною концентрацією компонентів 0,02 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві нітриту натрію NaNO_2 ; 2, 2' – поляризаційні криві силікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 3, 3' – суміш нітриту натрію NaNO_2 та силікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за рН 11,1.

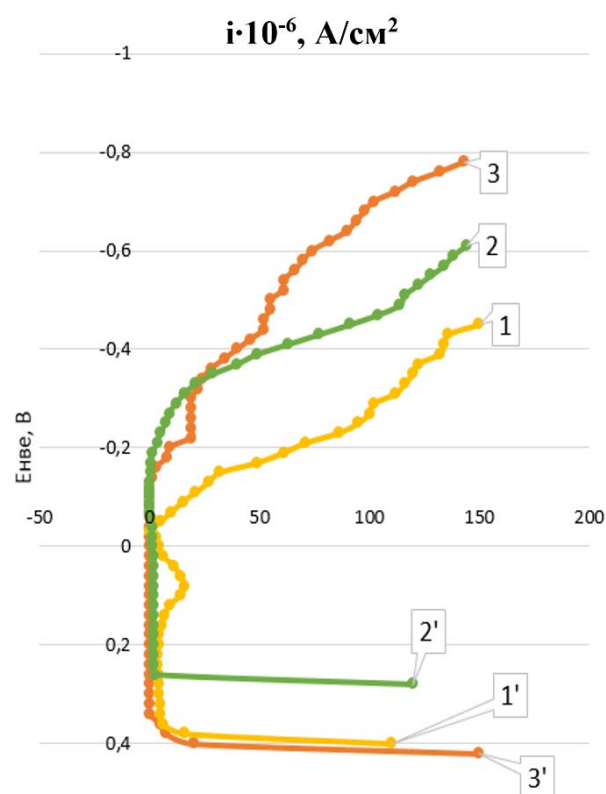


Рис. 3.16. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з сумарною молярною концентрацією компонентів 0,01 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві нітриту натрію NaNO_2 ; 2, 2' – поляризаційні криві силікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 3, 3' – суміш нітриту натрію NaNO_2 та силікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за рН 10,3.

Відомо, що за підвищення температур швидкість корозійних процесів значно зростає, тому для визначення ефективності синергічних композицій інгібіторів оксидної і сольової пасивації знімали поляризаційні криві за температури 60°C. За результатами потенціостатичних поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки сталі в присутності синергічних сумішей нітриту з силікатом і нітриту з фосфатом область пасивації зберігається в широкому діапазоні потенціалів (0,6 В), що свідчить про високу протикорозійну ефективність розроблених композицій, а мінімальні значення густини струму

повної пасивації свідчать про повний захист сталі від електрохімічної корозії (рис. 3.17, 3.18).

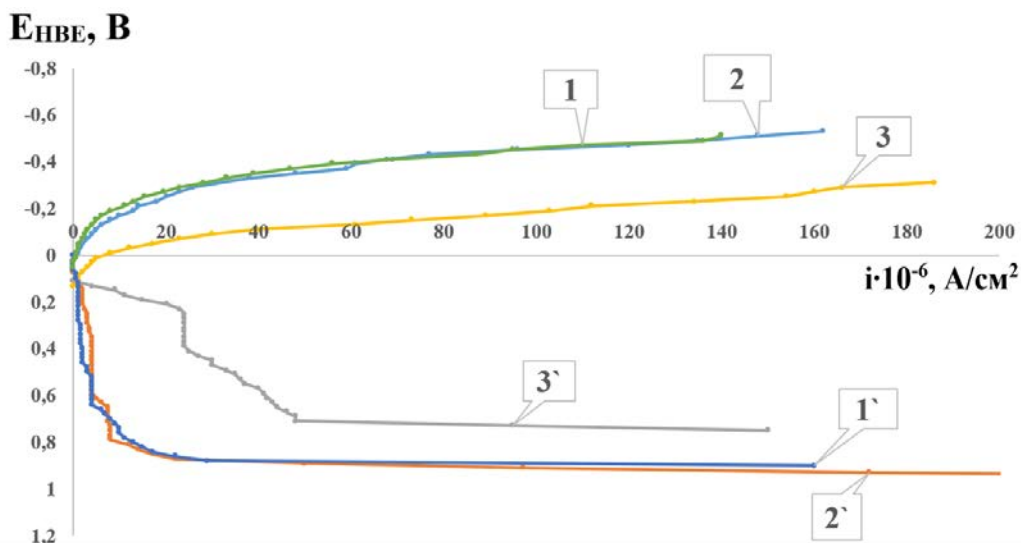


Рис. 3.17. Катодна (1,2 і 3) і анодна (1', 2' і 3') поляризаційні криві інгібіторної суміші Силікат-Нітрит, та її окремих компонентів за температури 60°C: 1 і 1' - суміш Силікат-Нітрит у співвідношенні 1:1; 2 і 2' - чистий Силікат Натрію; 3 і 3' - чистий Нітрит натрію.

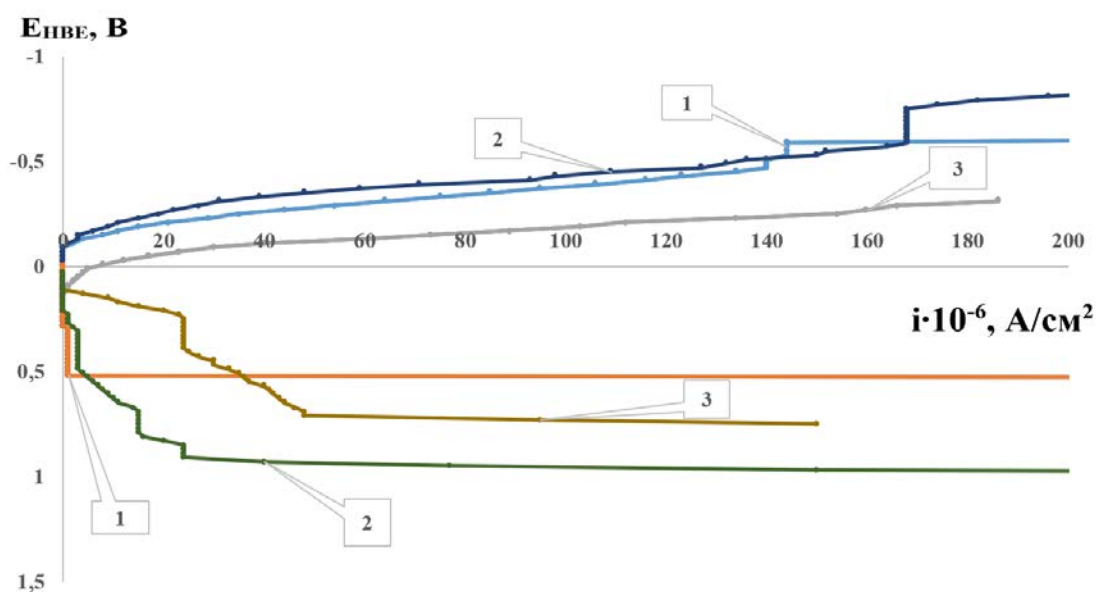


Рис. 3.18. Катодна (1,2 і 3) і анодна (1', 2' і 3') поляризаційні криві інгібіторної суміші Фосфат-Нітрит, та її окремих компонентів за температури 60°C: 1 і 1' - суміш Фосфат-Нітрит у співвідношенні 1:2; 2 і 2' - чистий Фосфат Натрію; 3 і 3' - чистий Нітрит натрію.

При з'ясуванні механізму дії індивідуальних інгібіторів було показано слабкі інгібуючі властивості нітриту за рН 7,3 і адсорбційних амінів,

які здатні за рахунок адсорбції зміщувати корозійний потенціал в бік позитивних значень і не утворюють область пасивації (рис. 3.19). Порівняно з триетаноламіном моноетаноламін за однакової молярної концентрації у водно-сольовому розчині має більш сильний вплив на електрохімічну та корозійну поведінку сталі.

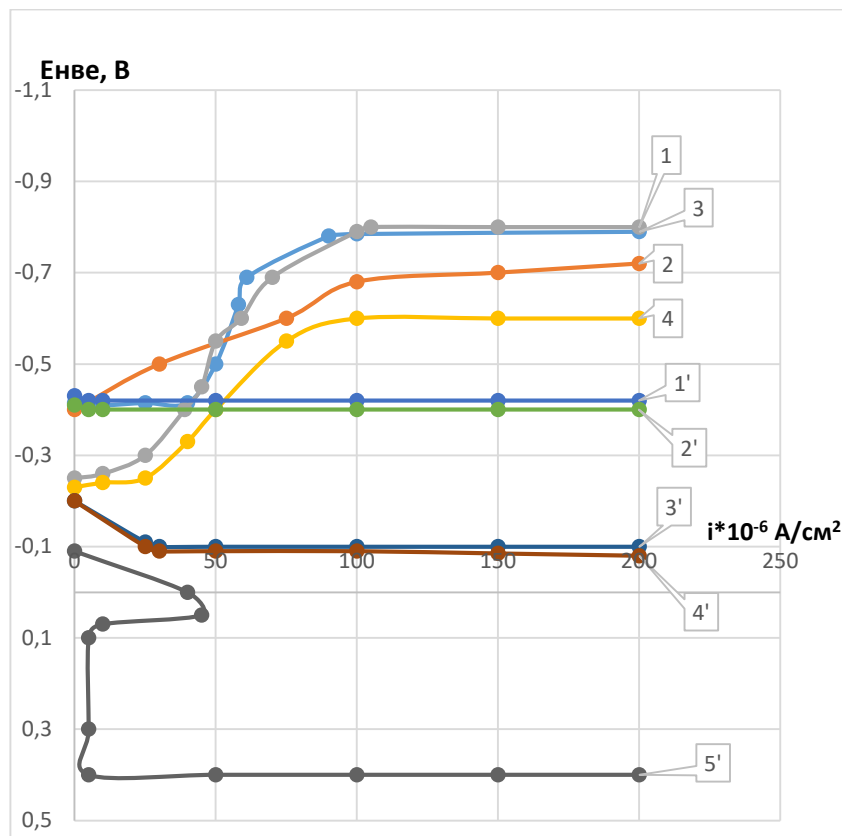


Рис. 3.19. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп і Ст.20: відповідно 1,1' і 2,2' - у фоновому водно-сольовому розчині (по 0,3 г/дм³ NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄); та сталі 08кп у розчині з добавками (0,03 моль/дм³): 3,3' - триетаноламіну (рН 9,8); 4,4' - моноетаноламіну (рН 10,2); 5' - нітриту натрію (рН 7,8).

Для гальмування корозійних процесів сталі в нейтральних водно-сольових середовищах були розроблені синергічні композиції нітриту з адсорбційними амінами (ТЕА і МЕА). Вимірювання поверхневого натягу розчинів окремих добавок на межі поділу рідина-повітря показали його зростання при переході від триетаноламіну (рКа=7,77) до моноетаноламіну (рКа=9,5) (рис. 3.20).

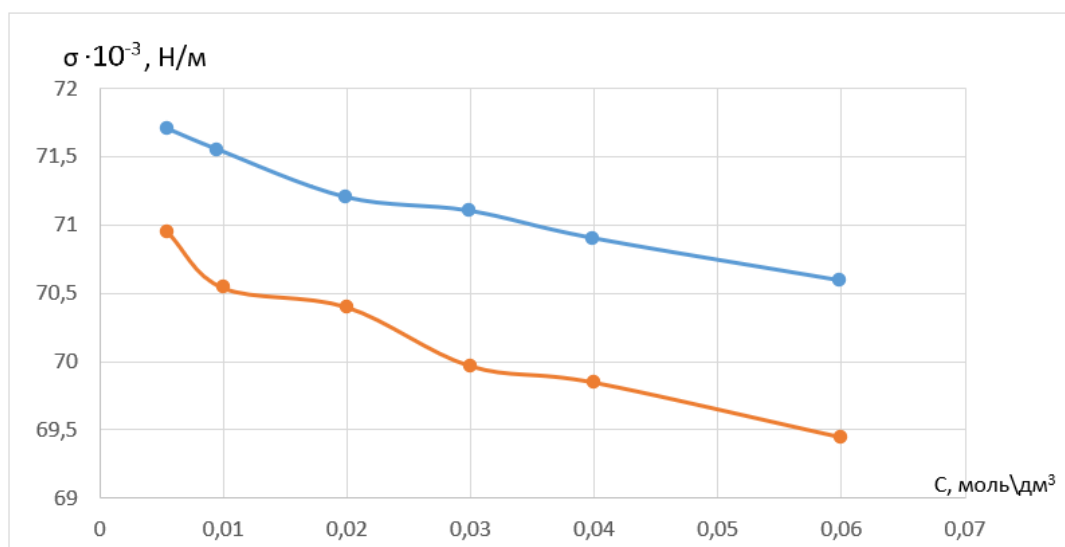


Рис. 3.20. Вплив добавок амінів на поверхневий натяг водно-сольового розчину: 1 – триетаноламін; 2 – моноетаноламін.

Можна вважати, що адсорбція поверхнево-активних компонентів на активних центрах поверхні металу полегшує її пасивацію нітритом. Це узгоджується з результатами по співставленню поверхневої активності амінів з антикорозійною ефективністю їх сумішей з нітритом: при збільшенні адсорбційної здатності ПАР (рис. 3.20) закономірно посилюється гальмування анодного процесу їх комбінаціями з нітритом (рис. 3.21).

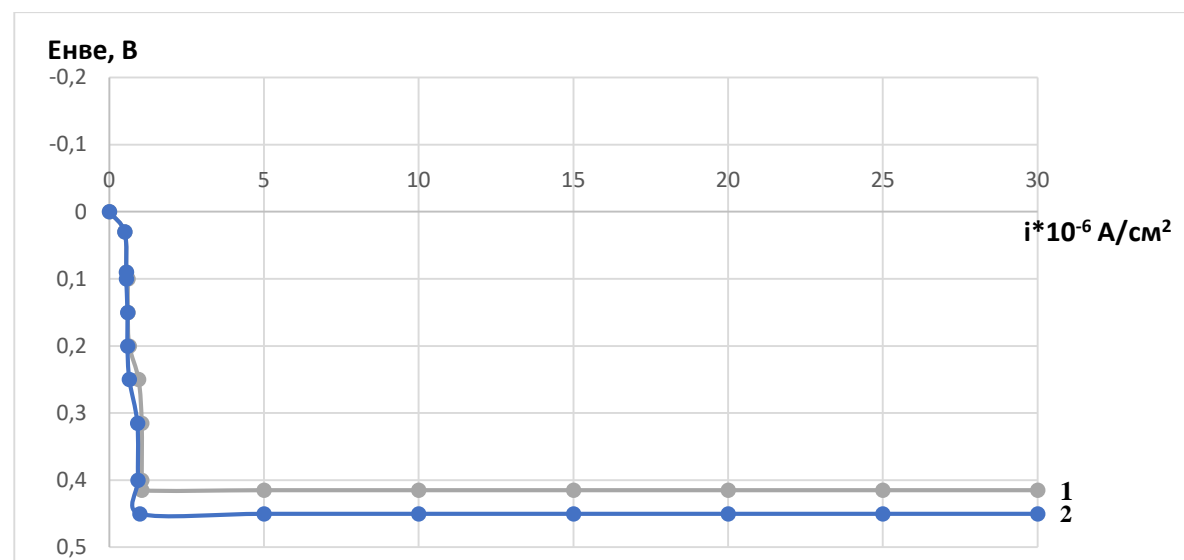


Рис. 3.21. Анодні потенціостатичні криві сталі 08кп у водно-сольовому розчині в присутності комбінованих складів нітриту з адсорбційними компонентами: 1 – ТЕА (0,15 моль/дм³) + NaNO₂ (0,15 моль/дм³); 2 – МЕА (0,15 моль/дм³) + NaNO₂ (0,15 моль/дм³).

Раніше нами було визначено [86], що позитивний екстремум, за якого досягається максимальне значення ступеню захисту сталевій поверхні від корозії, залежить від співвідношення молярних концентрацій компонентів в бінарних складах за методом ізомолярних серій, яке впливає на характеристики процесу пасивації (зміщення потенціалу корозії в бік позитивних значень, досягнення мінімального значення густини струму повної пасивації, протяжність зони повної пасивації), що важливо для розробки і оптимізації високоефективних синергічних методів захисту металів (рис. 3.22).

Синергічні екстремуми електрохімічних параметрів пасивного стану досягаються за співвідношення молярних концентрацій нітриту і ТЕА, як 1:1 за рН 9,1. Слід відмітити, що значення густини струму повної пасивації є набагато більшими порівняно зі значеннями струмових показників швидкості корозії, які були розраховані з масометричних показників, які враховували тривалість експозиції зразків у розчинах 168 годин, що і обумовило відмінності чисельних значень цих показників.

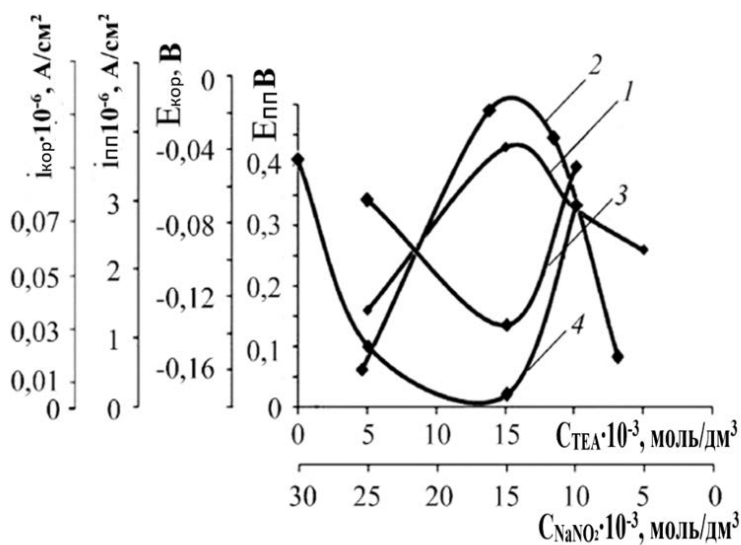


Рис. 3.22. Залежності електрохімічних параметрів корозії сталі 08 кп у водно-сольовому розчині від співвідношення молярних концентрацій компонентів в бінарних сумішах $\text{NaNO}_2 + \text{TEA}$ зі сталюю сумарною концентрацією $0,03 \text{ моль/дм}^3$: 1 – потенціал пітінгоутворення $E_{\text{пт}}$, 2 – потенціал корозії $E_{\text{кор}}$, 3 – густина струму повної пасивації $i_{\text{пп}}$, 4 – швидкість корозії $i_{\text{кор}}$

Цілеспрямовано розроблені синергічні композиції на основі інгібіторів оксидної і сольової пасивації, а також оксоаніонів з адсорбційними амінами показали свою високу ефективність, що підтверджено областями пасивації в широкому діапазоні потенціалів і мінімальними значеннями густини струму повної пасивації. Так, протяжність області пасивації в присутності синергічної композиції на основі нітриту і силікату становить 1,05 В (від -0,15 В до 0,9 В), в присутності композиції хлорату і силікату – 1,05 В (від -0,25 до 0,8 В) і в присутності суміші нітриту і МЕА – 0,45 В (від 0 В до 0,45 В)

Висновки до розділу 3

1. Доведено, що захисна протикорозійна здатність інгібіторів та їх синергічних сумішей щодо сталевих поверхонь у водно-сольових розчинах забезпечується за таких значень потенціалів металу і рН середовища, які, відповідно до діаграми Пурбе, переводять систему Fe–H₂O у термодинамічно стійкий стан гідратованих оксидів феруму (ІІІ) типу гетиту.

2. Показано, що за цих умов бінарні суміші інгібіторів з різними механізмами дії (оксидної і сольової пасивації, адсорбційні) утворюють високоефективні синергічні композиції, здатні формувати на металевій поверхні щільні пасивуючі плівки змішаного складу, що забезпечує виникнення ефекту нададитивності і повний захист металу у водно-сольових середовищах різної агресивності за звичайних і підвищених температур.

3. Запропоновано метод ізомолярних серій і доведена доцільність його застосування для цілеспрямованої розробки, оптимізації складу і дослідження механізму дії сумішей інгібіторів з ефектами синергізму.

4. Розроблені високоефективні інгібуючі композиції для захисту сталі від корозії у водно-сольових розчинах, призначені для використання в якості інгібуючих складових МОР в процесах електроіскрової механічної обробки сталі.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Ледовських В.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-солевих розчинах / В.М. Ледовських, **С.В. Левченко**, С.М. Тулаїнов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Л.: Фізико-механічний інститут НАН України. – 2013. – Вип. 6. – С. 107-111.
2. Ledovskih V. Metal surface modification for obtaining nano and sub-nanostructured protective layer / V. Ledovskih, Y. Vyshnevskaya, I. Brazhnyk, **S. Levchenko** // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Т. 12. – №1. – Р. 186-191.
3. Ledovskih V. Design and optimisation of synergistic mixtures for corrosion protections of steel in neutral and acidic media / V. Ledovskih, Y. Vyshnevskaya, I. Brazhnyk, **S. Levchenko** // Physico-chemical mechanism of materials. – 2016. – №5. – Р. 30-37.
4. Ledovskykh V. Thermodynamic approach to purposeful design of synergistic inhibitive compositions for corrosion protection in aqueous saline medium / V. Ledovskykh, Yu. Vyshnevskaya, I. Brazhnyk, **S. Levchenko** // Physico-chemical Mechanics of materials. – 2018. – №4. – Р.39-47.
5. V.M. Ledovskykh, Yu.P. Vyshnevskaya, I.V. Brazhnyk, S.V. Levchenko Chapter 5 Metal Surface Engineering Based on Formation of Nanoscaled Phase Protective Layers // Nanocomposites, Nanostructures, and Their Application, Springer Proceedings in Physics 221, pp. 69-84.
6. Ледовських В.М. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. / В.М. Ледовських, **С.В. Левченко** // Вісник НАУ. 2008р. – № 4. – С. 126-131.
7. Ledovskih V. Inhibition mechanism, analytical prediction and purposeful design highly efficient mixed-type corrosion inhibitors / V. Ledovskih, Y. Vyshnevskaya, S. Poznyak, I. Brazhnyk, **S. Levchenko** // Physico-chemical mechanism of materials. Problems of corrosion and protection of materials. – Special issue №10. Lviv. – 2014. – V.2 – Р. 416-420.
8. Левченко С.В. Целенаправленное создание ингибиторов для защиты стали в водно-солевых средах // С.В. Левченко, В.М. Ледовских // Матеріали II

Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології» (2-6 червня 2008р., м. Київ). К. : НАУ, 2008. – С. 150-152.

9. Михайлов С.Г. Вплив сумішей сольових пасиваторів і температури на корозію сталі у нейтральних водних розчинах. / С.Г. Михайлов, **С.В. Левченко**, В.М. Ледовських // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «ABIA-2015» (28-29 квітня 2015.). К.: НАУ, 2015. – С. 26.10-26.13.

10. Ledovskih V. Design and optimization of synergistic inhibitive compositions for the formation of corrosion-resistant nanostructured coatings / V. Ledovskih, Y. Vyshnevskaya, I. Brazhnyk, **S. Levchenko** // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) (24-27 august 2016). Lviv. – P. 335.

11. Tulainov S. Synergic mixtures protective action as the function of water-saline medium components nature and ratio of its concentration at corrosion of steel / S. Tulainov, **S. Levchenko**, V. Ledovskih // Proceedings the fifth world congress «Aviation in the XXI-st century». «Safety in Aviation and space technologies». – К.: НАУ. 2012. – V.2. – P. 4.2.5-4.2.9.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СИНЕРГІЧНИХ СУМІШЕЙ ПАР

4.1. Синергізм поверхневої активності в бінарних сумішах компонентів з різнойменними зарядами функціональних груп

Четвертий розділ присвячений результатам щодо цілеспрямованого створенню синергічних сумішей ПАР для процесів електроіскрової механічної обробки поверхні сталі. Композиції ПАР призначені для використання у складі технологічних рідин МОР-НАУ разом з протикорозійними компонентами [87].

В роботі досліджували поверхневий натяг окремих аніоно- і катіоноактивних ПАР та їх бінарних сумішей на межі поділу водний розчин-повітря. Окрім того, розглянуто залежності ефективності бінарних складів від природи і співвідношення молярних концентрацій компонентів, а також умови досягнення синергічних максимумів та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі. Експериментально визначені залежності поверхневого натягу розчинів ПАР та їх сумішей від температури і за рівнянням Гіббса. Обчислені термодинамічні характеристики адсорбції (ΔS і ΔH).

Застосування окремих ПАР та їхніх промислових аналогів з однаковою полярністю та зарядом функціональних груп мають помірну ефективність дії. Це зумовлено насамперед тим, що вони нездатні забезпечувати на межі поділу фаз високих поверхневих концентрацій і щільних адсорбційних плівок. Зазвичай, відбувається утворення “ажурних” шарів внаслідок взаємного електростатичного відштовхування однойменно заряджених частинок адсорбованих молекул ПАР [48]. У зв’язку з цим заслуговує на увагу розробка і використання спеціально підібраних сумішей ПАР, які здатні виявляти ефекти нададитивності у дії їх компонентів – синергізм. Так, під час застосування ПАР в якості адсорбційних інгібіторів кислотної корозії сталі, високоефективними виявилися комбінації речовин з катіонними і аніонними функціональними групами.

В їхньому поверхневому шарі виникають сили взаємного тяжіння між протилежно зарядженими частинками, що призводить до значного підвищення концентрації ПАР на межі поділу фаз, що підтверджується електрокапілярними вимірюваннями адсорбції речовин на ртуті у кислих розчинах при потенціалах, рівних потенціалам корозії сталі, виражених у приведеній або ф-шкалі потенціалів Антропова. Подібні синергічні ефекти спостерігаються і у разі сумішей ПАР на основі промислових побічних продуктів і відходів [88-90].

В роботах інших авторів доведено, що при кислотній корозії сталі у процесах її травлення, інгібіторні ПАР здатні не тільки зберігати, але й поліпшувати механічну тривкість металів, пластифікувати поверхневі шари і знижувати мікротвердість [48, 91-93]. Ефекти миючої і пластифікуючої дії ПАР спостерігаються і у системах сталь–нейтральні водно-сольові середовища [23, 34-36]. На окремих прикладах виявлено, що ефективність їх дії значно зростає при переході від окремих добавок до композицій ПАР синергічної дії [94-96].

Ми припустили, що зазначені уявлення щодо природи синергізму мають загальний характер у сумішах адсорбційних ПАР з різними функціональними групами і реалізуються на різних межах поділу фаз. А отже, метою визначення синергічних ефектів було обрано дослідження поверхневого натягу та механізму дії комбінованих складів аніоно- з катіоноактивними ПАР на прикладі триетаноламіну (ТЕА), тетранілу (ВС-80) та сульфанола (СФ) (рис. 2.1). Поверхневу активність окремих речовин та їх бінарних сумішей визначили на межі поділу водно-сольовий розчин–повітря з використанням приладу Ребіндера, який вимірює максимальний тиск бульбашки на кінці капіляра. Метод забезпечує високу точність вимірювання поверхневого натягу водних розчинів, є статичним і враховує повільне встановлення рівноваги між об'ємною і поверхневою концентраціями ПАР. Під час проведення експериментів швидкість утворення бульбашок на кінці капіляра зменшували, поки перепад тиску на манометрі-тягомірі переставав залежати від швидкості утворення бульбашок, що наближувало умови у поверхневому шарі до рівноважних [97, 98].

Індивідуальні ПАР здатні знижувати поверхневий натяг водних розчинів і їх поверхнева активність зростає при збільшенні об'ємної концентрації до критичної концентрації міцелотворення (ККМ). Ізотерми досліджуваних речовин в водно-сольовому розчині наведені на рис. 4.1.

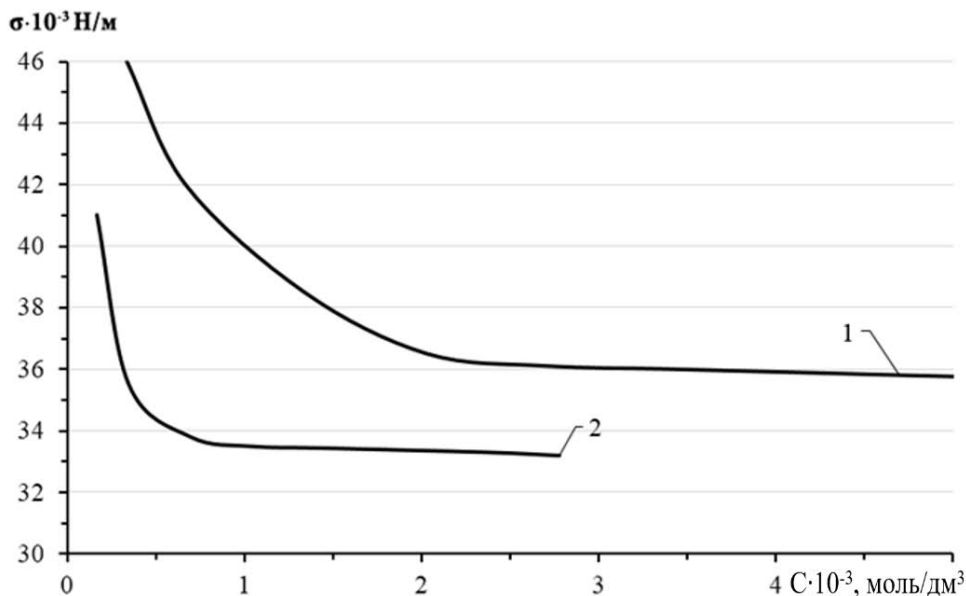


Рис. 4.1 Вплив концентрації тетранілу (1) та сульфанола (2) на поверхневий натяг водно-сольового розчину.

Сульфанола, порівняно з тетранілом, має більшу поверхневу активність, але обидва ПАР характеризуються помірною ефективністю. Причиною цього можна вважати однакову, у межах окремих ПАР, полярність функціональних груп, що спричиняє взаємне відштовхування їх сорбованих молекул на міжфазній границі і виключає досягнення максимальних поверхневих концентрацій.

На основі різнополярної іонної активності запропонованих складових ПАР зробили припущення, що за рахунок використання їх суміші слід очікувати ефекту взаємного посилення адсорбційної здатності саме за рахунок виникнення міжмолекулярного тяжіння добавок з різною полярністю функціональних груп.

Для систематичного дослідження залежності поверхневої активності сумішей ПАР і їх впливу на мікротвердість сталі від співвідношення молярних концентрацій компонентів у розчині, а також механізму дії застосували метод ізомолярних серій, зміст якого полягає у використанні композиції ПАР з різними співвідношеннями молярних концентрацій складових при їх сталій сумарній

концентрації у розчині $0,02 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 4.2). Такий підхід отримав розповсюдження при визначенні складу комплексних сполук і при створенні ефективних синергічних сумішей інгібіторів корозії металів у кислих [88, 51] та нейтральних [86, 99] середовищах.

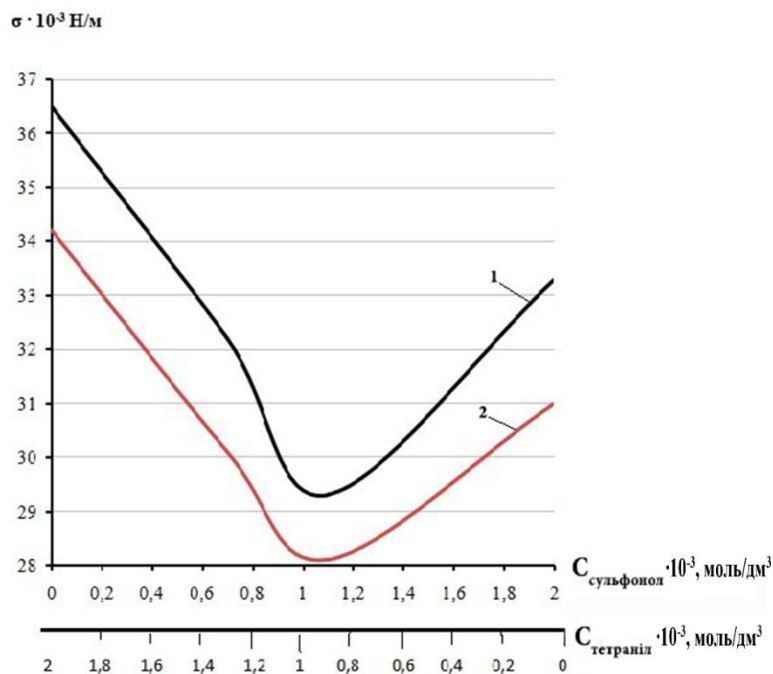


Рис. 4.2 Залежність поверхневого натягу водно-сольових розчинів сумішей тетранілу і сульфанола від молярного співвідношення їх концентрацій за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) та 40°C (2)

Композиції аніоно- і катіоноактивної ПАР показують значно більшу поверхневу активність, ніж окремі складові. Залежність поверхневого натягу розчинів від співвідношення концентрацій компонентів сумішей має екстремальний характер і вказує на наявність синергізму, де у максимумі спостерігається найбільший ефект дії. Він досягається при молярному співвідношенні концентрацій СФ та ТЕА як 1:1 і зберігається за підвищених температур.

4.2. Термодинамічний аспект адсорбції індивідуальних ПАР і їх сумішей на міжфазній границі повітря – рідина

Поверхневий натяг (σ) – робота або зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса, ΔG) при збільшенні поверхні на одиницю площі:

$$\sigma = \Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S, \quad (4.1)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S, \quad (4.2)$$

де ΔH – зміна ентальпії ;

ΔS – зміна ентропії

В ході досліджень встановили, що поверхневий натяг водних розчинів (модель водопровідної води) індивідуальних ПАР (СФ і ТЕА, концентрація 0,02 моль/дм³) та їх синергічних сумішей зменшується при підвищенні температури за лінійним законом. У відносно вузькому інтервалі температур (від 298 до 313 K) величини ΔS та ΔH можна вважати сталими. За цих умов лінійна залежність $\Delta G = f(T)$ рівняння Гіббса матиме вигляд:

$$y = ax + b, \quad (4.3)$$

Обчислені коефіцієнти детермінації R^2 залежностей $\sigma = f(T)$ знаходяться в межах від 0.9806 до 0.9961, що свідчить про достовірність апроксимації експериментальних результатів у вигляді прямих ліній (рис. 4.3, 4.4).

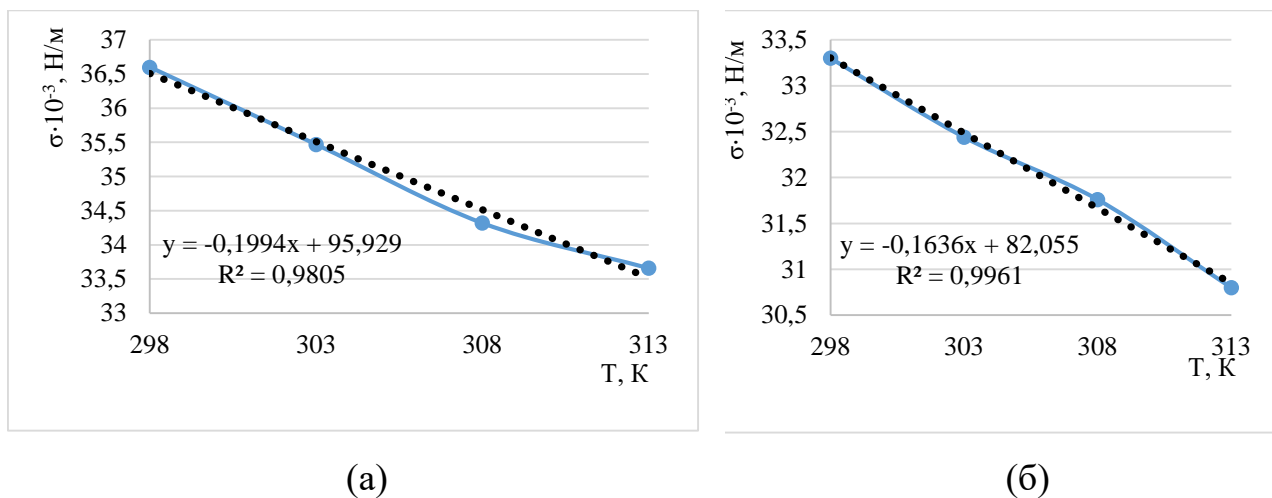
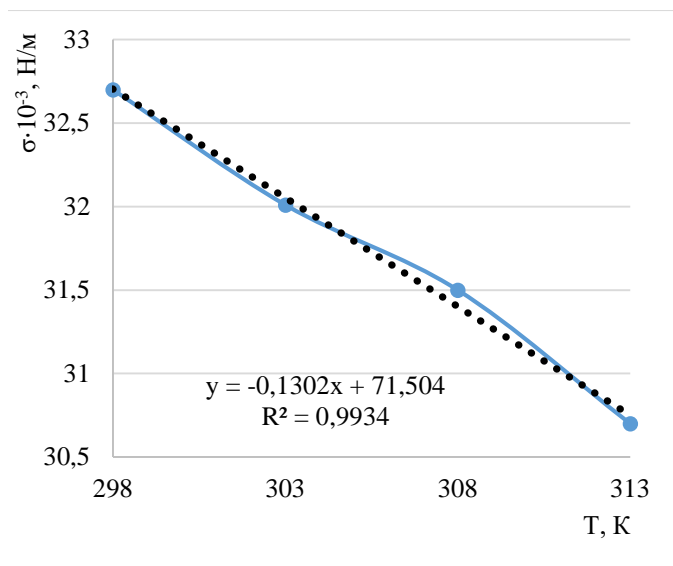
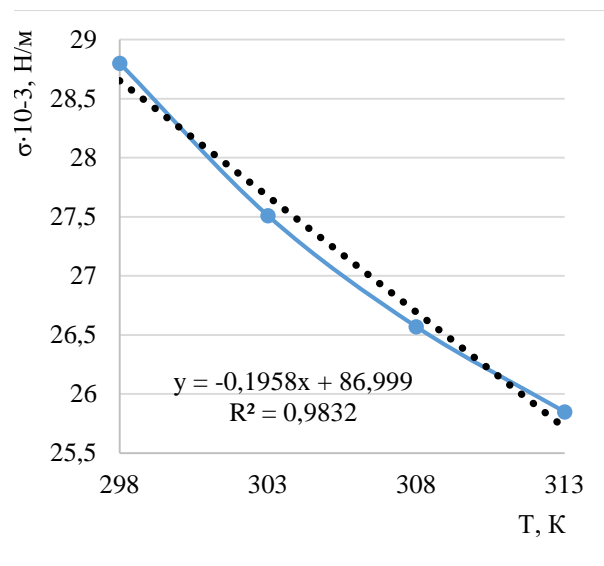


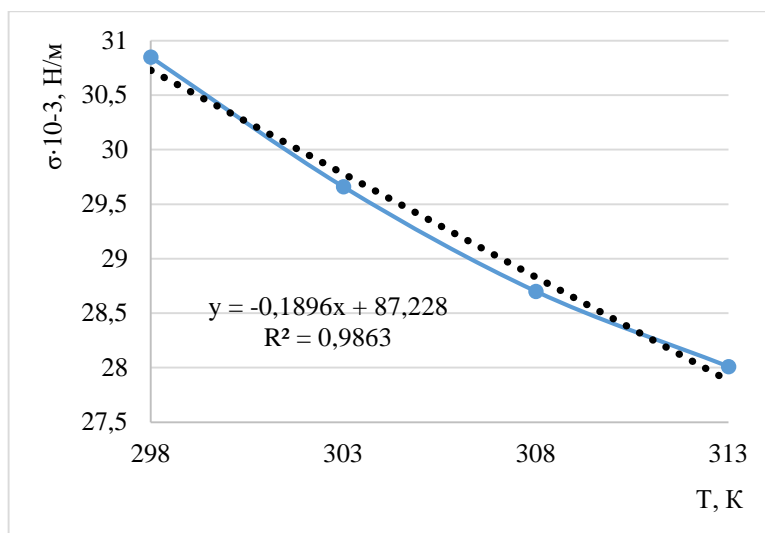
Рис. 4.3 Залежність поверхневого натягу водних розчинів СФ (а) та ТЕА (б) від температури



(a)



(б)



(в)

Рис. 4.4 Залежність поверхневого натягу від температури для молярного співвідношення ТЕА та СФ 1:3 (а), 1:1 (б) та 3:1 (в)

Результати обчислення ΔS та ΔH при утворенні одиниці площі нової поверхні на підставі вищенаведених отриманих лінійних залежностей (рис. 4.3, 4.4) та урахуванням рівнянь 4.1, 4.2 наведені в табл. 4.1.

На рис. 4.5 наведені графічні залежності поверхневого натягу та термодинамічних величин від молярного співвідношення концентрацій суміші катіоно- та аніоноактивної ПАР (сумарна концентрація розчинів 0,02 моль/дм³) у рамках методу ізомолярних серій.

Термодинамічні характеристики процесу адсорбції на межі поділу водний розчин-повітря ізомолярних бінарних сумішей

№	Склад ПАР, молярне співвідношення	ΔS , кДж/К	ΔH , кДж
1	Сульфонол	0,1636	82,055
2	TEA + СФ, 3:1	0,1302	71,504
3	TEA + СФ, 1:1	0,1958	86,999
4	TEA + СФ, 1:3	0,1896	87,228

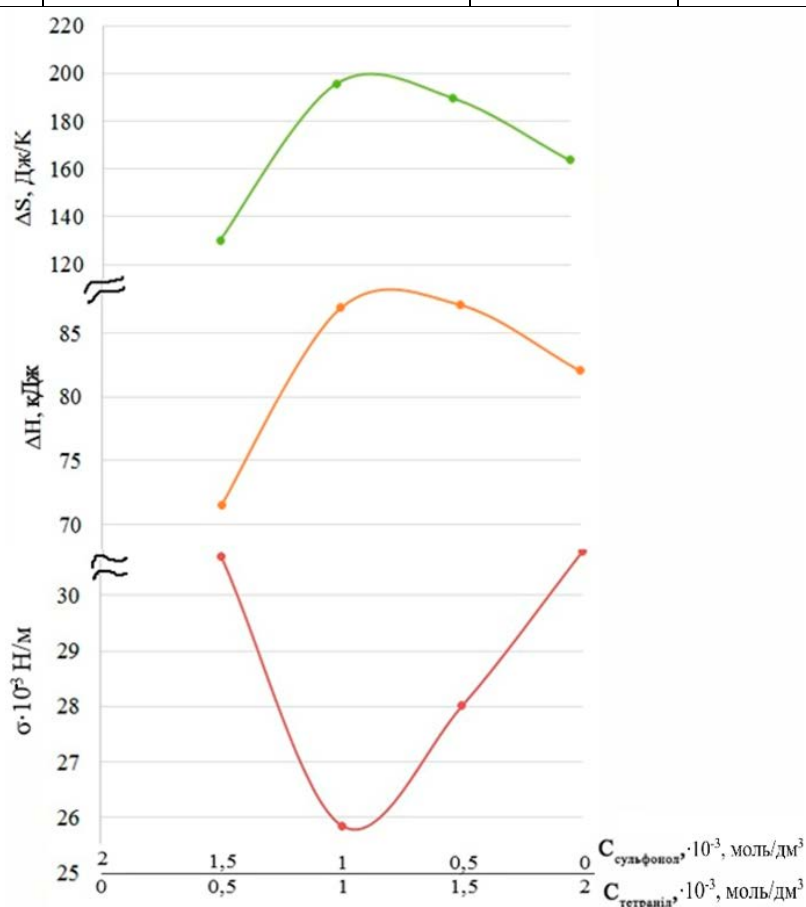


Рис. 4.5 Залежність σ , ΔH , ΔS для водних розчинів бінарних сумішей тетранілу та сульфонолу від молярного співвідношення концентрацій за методом ізомолярних серій

Наведені на рис. 4.5 залежності характеризуються наявністю синергічного екстремуму, який спостерігається при однаковому співвідношенні молярних

концентрацій компонентів суміші (1:1), коли відбувається найбільша зміна кожного чинника.

За умов синергізму досягається максимальна поверхнева концентрація сумішей ПАР завдяки взаємному тяжінню молекул з протилежно зарядженими функціональними групами СФ і ТЕА. Наслідком цього є екстремальне зниження поверхневого натягу розчинів. За рахунок підвищення поверхневої концентрації компонентів ПАР на межі поділу фаз зростає неупорядкованість системи, що призводить до збільшення значення її ентропії ($\Delta S > 0$). Процеси адсорбції є оборотними, де ентропійний і ентальпійний фактори спрямовують їх в протилежних напрямках. Отримані результати свідчать про те, що рушійною силою прямої адсорбції розглянутих ПАР та їх сумішей є ентропійний фактор, а у зворотному напрямку – ентальпійний. Відповідно до ефекту Ребіндера, адсорбція ПАР на металах здатна призводити до зниження їх поверхневої енергії, що супроводжується зменшенням мікротвердості поверхневих шарів твердих тіл [36].

Як довели проведені дослідження, суміші різнополярних ПАР створюють значно сильніший – синергічний вплив на мікротвердість сталі, причому його залежність від співвідношення концентрацій аніоноактивного (СФ) і катіоноактивного (ТЕА) компонентів, форма кривої та її максимум (рис. 4.6) відповідають результатам дослідження впливу добавок на поверхневий натяг їх розчинів (рис. 4.2, 4.5). Зниження мікротвердості в ході досліджень за умов сталої сумарної концентрації суміші добавок ПАР у водно-сольовому розчині 0,02 моль/дм³ визначали методом порівняльного аналізу показника для зразків Ст.20 у стані постачання (рис. 4.7). На рисунку 4.6 та 4.7 наведене відносне зниження мікротвердості сталі під впливом дії ПАР порівняно з мікротвердістю зразків у стані поставки. Для відображення впливу ПАР і їх сумішей на мікротвердість більш доцільно користуватись відносними значеннями, тому, що мікротвердість зразків у стані поставки дещо відрізняється між собою. Це може свідчити про визначальну роль міжмолекулярної взаємодії тяжіння у поверхневих шарах різнополярних молекул сумішей ПАР на різних межах

поділу фаз (повітря-рідина і рідина-метал), особливо у разі переважно фізичного типу їх адсорбції, як у випадку вище досліджених композицій синергічних сумішей ПАР (СФ з ТЕА), що свідчить про близькість механізмів дії такого типу речовин.

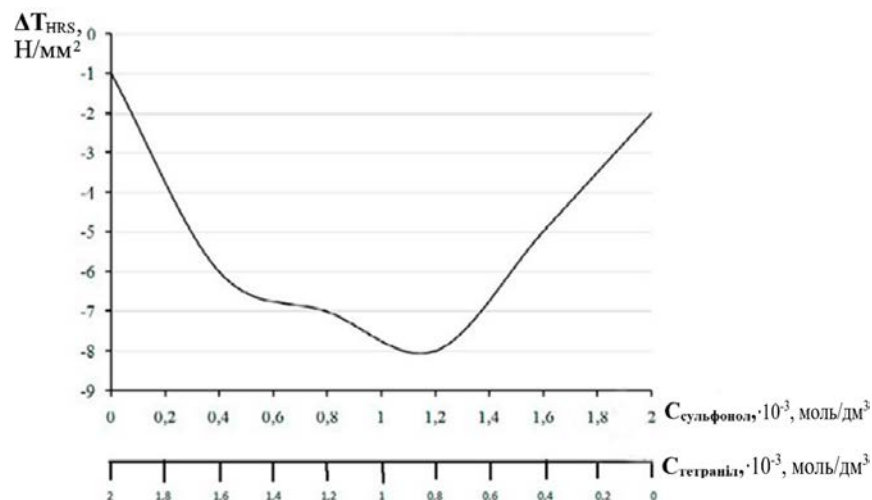


Рис. 4.6 Залежність зниження мікротвердості Ст.20 у водно-сольових розчинах сумішей ПАР від співвідношення їх концентрацій

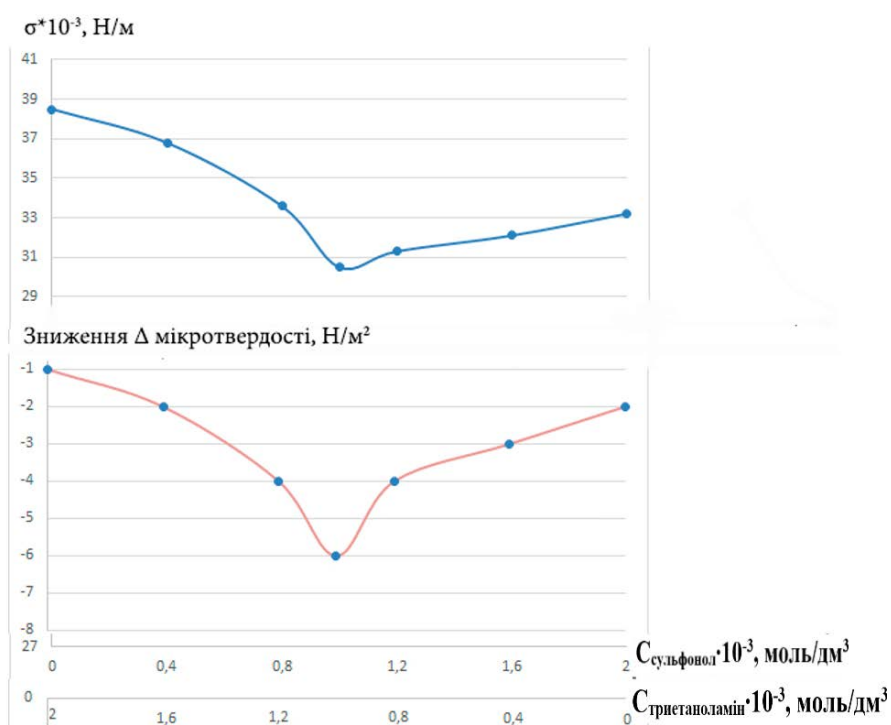


Рис. 4.7 Залежності зниження поверхневого натягу та мікротвердості в 2 ізомолярній серії суміші ТЕА та СФ

Згідно наведеної на рис. 4.7 експериментальної залежності, максимальні зниження поверхневого натягу водних розчинів на межі фаз повітря-рідина і

мікротвердості поверхні сталі на межі фаз рідина-метал спостерігається також при співвідношенні молярних концентрацій ТЕА і СФ, як 1:1. Якщо вважати переважним хімічний характер адсорбції, то положення екстремумів на різних межах поділу фаз не буде спостерігатись за однакового співвідношення концентрації ТЕА і СФ. Для однаково-полярних за функціональними групами сумішей ПАР подібних ефектів не спостерігалось. Так, у системі триетаноламін-тетраніл відбувається антагонізм як на межі поділу водний розчин-повітря, так і водний розчин-метал, що пояснюється посиленням їх взаємного міжмолекулярного відштовхування в адсорбційному шарі, коли для сумішей СФ з ТЕА спостерігається взаємне посилення ефекту дії.

При інтерпретації механізмів адсорбції ПАР основна увага приділялась її фізичній складовій, оскільки врахування специфічної складової не дало б змогу спостерігати відповідності на різних межах, а саме: положення екстремумів за однакових співвідношень концентрацій ТЕА та СФ 1:1, як на межі поділу «повітря-рідина», так і «рідина-метал».

Висновки до розділу 4

1. Експериментально доведено, що суміші ПАР з протилежним зарядом функціональних груп здатні значно перевищувати поверхневу активність окремих складових та їх вплив на зниження мікротвердості сталі, що пояснюється виникненням сил взаємного тяжіння між їх молекулами, адсорбованими на межі поділу фаз, наслідком чого є значне зростання поверхневої концентрації.

2. Визначено, що залежності показників поверхневого натягу розчину σ та мікротвердості поверхні сталі від співвідношення молярних концентрацій компонентів у розчинах сумішей (метод ізомолярних серій) мають екстремальний характер, де у максимумах виявляється найбільша ефективність складів як на межі поділу розчин-повітря, так і розчин-метал, а виявлений подібний характер між впливом сумішей ПАР на зменшення наведених показників, з нашої точки зору, пояснюється переважним детермінуванням фізичної складової адсорбції.

3. На прикладі розрахованих термодинамічних характеристик утворення адсорбційного шару ПАР на межі поділу водний розчин-повітря встановлено, що залежності поверхневого натягу σ , зміни ентропії ΔS і ентальпії ΔH від співвідношення молярних концентрацій катіоно- (ТЕА) і аніоноактивних (СФ) ПАР мають подібний екстремальний характер, а позитивне значення $\Delta S > 0$ свідчить на користь того, що ентропійний фактор виступає рушійною силою прямої адсорбції, а ентальпійний – зворотному напрямку.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Левченко С.В.** Синергічні ефекти у сумішах поверхнево-активних речовин під час механічної обробки металів / **С.В. Левченко**, В.М. Ледовських // Physico-chemical Mechanics of materials. – 2017. – №6. – Р. 36-41.

2. Ледовських В.М. Використання ПАР для електроіскрової обробки трубної сталі / В.М. Ледовських, С.В. Левченко, С.Г. Поляков // Матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології» (15-19 травня 2006р., м. Київ). – К. : НАУ, 2006. – С. 45-48.

3. Бідюк Р.О. Синергічні композиції ПАР та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі / Р.О. Бідюк, **С.В. Левченко**, В.М. Ледовських // Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «АВІА-2015» (28-29 квітня 2015.). К.: НАУ, 2015. – С. 26.5-26.9.

РОЗДІЛ 5. ПІДГОТОВКА СТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ КОМБІНОВАНИМ ЕЛЕКТРОІСКРОВИМ МЕХАНІЧНИМ СПОСОБОМ

5.1. Вплив технологічної рідини МОР-НАУ на характеристики електроіскрової механічної підготовки сталі

П'ятий розділ присвячений розробці електроіскрового механічного способу обробки сталі з одночасною подачею спеціально створених технологічних рідин МОР-НАУ.

Промисловий електроіскровий метод є безконтактним і передбачає зняття поверхневих шарів металу за рахунок дії електричної дуги, що супроводжується значними енергетичними витратами та коштовністю обладнання. Запропонований нами електроіскровий механічний метод електричними шліфувальними машинами полягає в одночасній дії теплового ефекту, створеного електричним струмом, та ударної дії обертової щітки на поверхню металу. Поєднання електроіскрової та механічної складових створює можливість використовувати технологічні МОР, що дозволяє знизити енергетичні витрати процесу на 30 – 40% за рахунок ефекту Ребіндера, підвищити клас чистоти металевих поверхонь та забезпечити їх захист від корозійного руйнування як під час обробки металу, так і у період міжопераційного зберігання.

В основу запропонованого способу покладено використання електричної шліфувальної машини TSMI – 150, робочим інструментом якої є обертова щітка зі сталі Ст65Г, яка дозволяє виконувати обробку металевих поверхонь на різних ударно-обертальних режимах роботи. Ефект обробки сталі досягається за рахунок використання теплової дії електричного струму, внаслідок чого відбувається м'яке руйнування поверхневих шарів окалини на металі з наступним їх зрушенням вздовж поверхні. Таким чином, обробка металів відбувається одночасно електроіскровим і механічним способами. Присутність у процесі механічної складової дало нам можливість впливати на обробку поверхонь мастильно-охолоджуючими рідинами, які подавали у зону контакту робочого інструменту з металом за допомогою спеціального дозатора. Для

визначення енергетичних витрат процесів обробки сталі і ефективності дії МОР-НАУ установка укомплектована амперметром і вольтметром (рис. 5.1).

Для досягнення високих показників обробки поверхні сталі нами створені багатофункціональні технологічні рідини МОР-НАУ. Вони складаються з двох груп добавок-композицій інгібіторів корозії і сумішей ПАР, кожна з яких характеризується синергічними ефектами дії своїх компонентів. Найбільший ефект захисту сталі від корозії досягається при використанні складів добавок оксидної і сольової пасивації, наприклад, сумішей NO_2^- –іона з адсорбційними ПАР типу органічних амінів або з солями, які утворюють важкорозчинні солі з іонами Fe^{2+} (SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

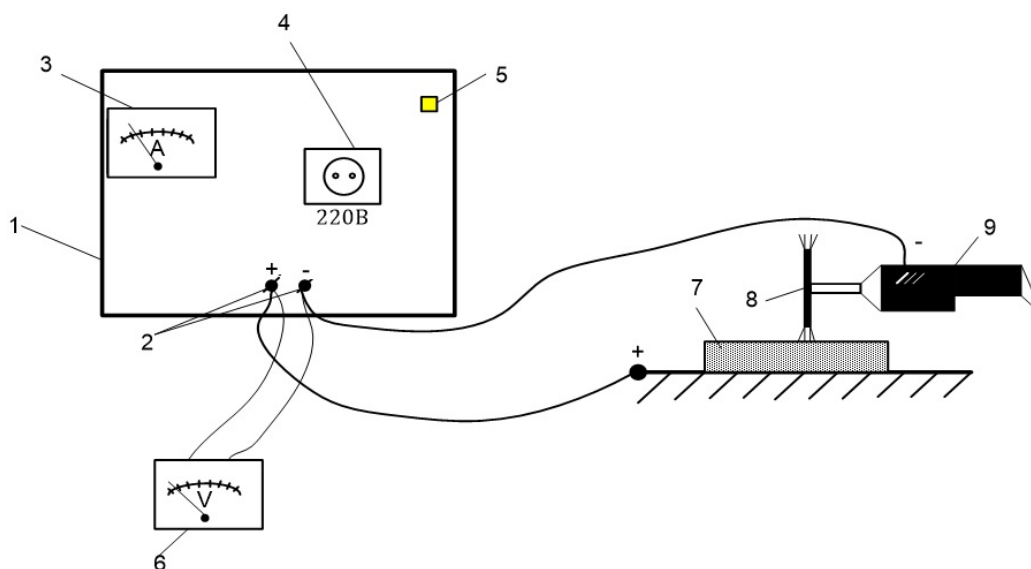


Рис. 5.1 Схема установки для комбінованої електроіскрової механічної обробки сталі

- 1 – джерело напруги; 2 – клемми під'єднання контактів; 3 – амперметр;
4 – джерело струму 220 В; 5 – кнопка ввімкнення приладу; 6 – вольтметр;
7 – деталь; 8 – щітка; 9 – машина TSMI – 150

Важливу роль за цих умов відіграє величина рН водно-сольового розчину (моделі водопровідної води), збільшення якого сприяє оксидній пасивації поверхні металу, що пояснюється на основі діаграми Пурбе (рис. 3.1). Для досягнення ефектів синергізму оптимальний склад комбінованих інгібіторів визначався за методом ізомолярних серій (див. рис. 3.12, 3.13, 4.2).

Запропоновані комбіновані добавки (суміші оксоаніонів з сольовими пасиваторами) суттєво уповільнюють анодну реакцію корозії сталі за рахунок переходу металу у стійкий пасивний стан, який характеризується протяжною зоною пасивації у широкій області потенціалів, а потенціал пітінгоутворення значно віддалений від корозійного (див. рис. 3.14).

У сумішах ПАР синергічний ефект забезпечується застосуванням речовин з аніоно- і катіоноактивними функціональними групами (сульфо- або карбоксильними, відповідно, з органічними амінами або солями амонію). Різнопolarityні компоненти сумішей використовували за різних концентрації і їх взаємних співвідношень, які забезпечують ефект взаємного посилення поверхнево-активних властивостей – синергізм. Адсорбція добавки на поверхні сталі призводить до її поверхневого пластифікування та полегшує пластичне деформування металу (ефект Ребіндера). За рахунок цього при електроіскровій механічній обробці металу в присутності МОР-НАУ досягається підвищення ефективності відокремлення шарів іржі, окалини та забруднюючих поверхневих відкладень, зменшення енергетичних витрат процесів та усунення мікротріщин з підвищенням класу чистоти поверхні.

Для практичних цілей важливим є те, що синергічні ефекти, які притаманні окремим групам поверхнево-активних і інгібуючих складів, зберігаються при їх суміщенні у комбінованих технологічних рідинах МОР-НАУ. В ході поляризаційних електрохімічних досліджень сталі було встановлено високу захисну здатність МОР-НАУ у водно-сольових розчинах (рис. 5.2), що також було підтверджено масометричними вимірюваннями швидкості корозії сталі у фоновому та інгібіторних розчинах (табл. 5.1).

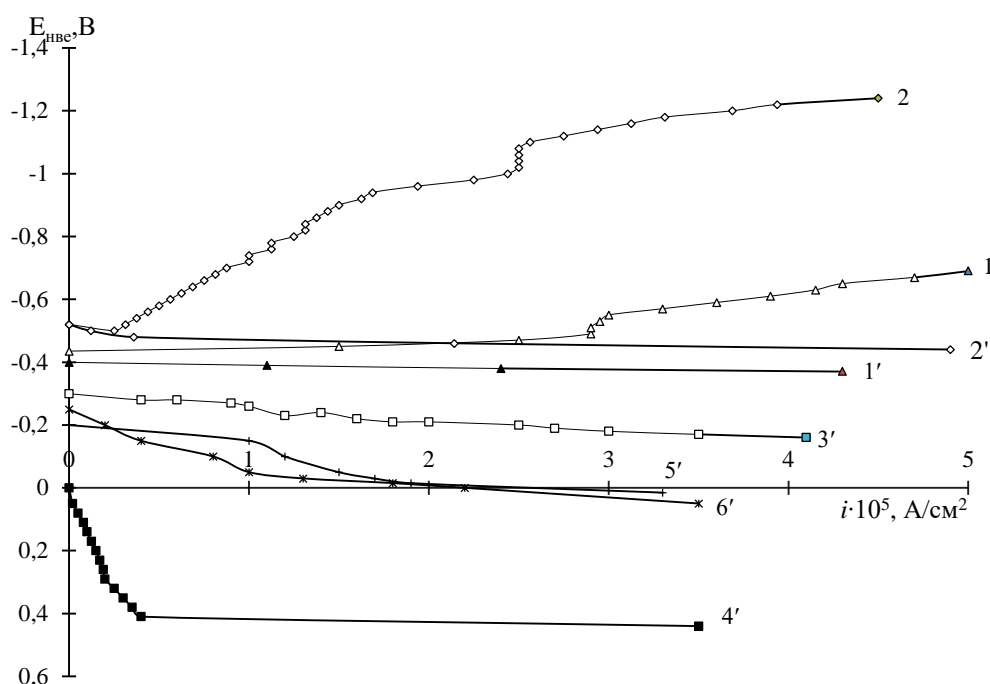


Рис. 5.2 Потенціостатичні поляризаційні катодні (1–6) та анодні (1'–6') криві у фоновому розчині: сталі 08кп (1,1'); цинку (2,2'); цинку (3') і сталі 08кп (4') в присутності МОР-НАУ; сталі 08кп в присутності промислових зразків МОР марок СВК (5') і ЕМ (6')

Як видно з отриманих експериментальних залежностей поляризаційних кривих, рідини МОР-НАУ забезпечують гальмування реакції іонізації сталі за рахунок утворення на її поверхні щільної пасивуючої фази, яка поширюється від корозійного потенціалу у бік позитивних значень в широкому діапазоні.

Таблиця 5.1

**Показники корозії зразків зі Ст.20 у дослідних розчинах
(термін випробування 100 годин)**

Втрата маси Δm , г	Швидкість корозії		Коефіцієнт гальмування γ	Ступінь захисту Z , %
	K_m^- , г/(м²×год)	K_h , мм/рік		
3% NaCl				
0,0207	0,047	0,051	-	-
0,0304	0,068	0,075	-	-
0,0241	0,050	0,055	-	-
3% NaCl + МОР-НАУ				
0,0020	0,0045	0,0050	10,2	90,2
0,0036	0,0090	0,0100	7,5	86,7
0,0020	0,0040	0,0044	12,5	92,0

За своїми інгібуючими властивостями МОР-НАУ перевищують промислові зразки марок СВК і ЕМ, які слабо впливають на перебіг анодної іонізації сталі (рис. 5.2) і проявляють слабкі інгібуючі властивості, що підтверджується ходом анодних поляризаційних кривих (рис.5.2).

Наведені у таблиці 5.2 порівняльні результати оцінювання зниження енергетичних витрат обробки зразків зі сталі Ст.20 за рахунок застосування комбінованої добавки МОР-НАУ довели, що при роботі шліфувальної машини за умов використання МОР-НАУ енергетичні витрати процесу зменшуються у середньому на 30-40%.

Вплив електроіскрової механічної обробки із застосуванням технологічних рідин МОР-НАУ на мікротвердість сталевих зразків для характеристики шорсткості поверхні металу використовували профілограми (рис. 2.4) і формули обчислення (2.8), які наведені у п.2.1, розділу 2.

Таблиця 5.2

**Енергетичні витрати процесу електроіскрової механічної обробки
зразків зі Ст.20 з використанням обертових щіток**

Швидкість обробки, об/хв	Сила струму I, А		Робоча напруга U, В		Потужність, Вт/хв	
	без добавки	добавка МОР-НАУ	без добавки	добавка МОР-НАУ	без добавки	добавка МОР-НАУ
3200	9,0	5,5	1,3	1,1	12,1	6,15
4800	30,0	2,3	1,7	1,5	51,0	34,5

Виконані нами серії експериментів свідчать про те, що застосування запропонованого процесу електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь у присутності МОР-НАУ дозволяє зменшити шорсткість поверхні на 3 і більше одиниць порівняно до зразків у стані поставки з піскоструминним очищенням поверхні (табл. 5.3). Ефективність добавок підтверджується також порівнянням результатів профілографічних досліджень поверхонь сталі.

Таблиця 5.3

Вплив технологічного водного розчину комбінованої добавки МОР-НАУ на шорсткість Ст.20 при електроіскровій механічній обробці її поверхні

Серія дослідів	Середнє математичне відхилення від профілю R_a		
	Без обробки	Швидкість обробки, об/хв	
		3200	4800
I	6,43-7,06	1,42-1,98	1,30-1,58
II	9,11-10,03	2,29-2,76	2,76-2,85
III	6,93-8,98	2,36-2,87	1,38-1,95
IV	7,78-7,90	3,72-3,80	2,96-3,10
V	9,74-9,93	2,60-3,49	1,37-2,64
VI	9,83-11,9	3,90-5,13	2,56-3,52

Відповідно до наведених результатів, найбільш ефективним є режим обробки поверхні сталі з середньою швидкістю обертання 4800 об/хв.

Розроблена технологічна рідина МОР-НАУ за своєю ефективністю (зниження мікротвердості сталі) знаходиться на рівні поширених промислових зразків, а деякі навіть і перевищує (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Порівняння впливу технологічних рідин на зниження мікротвердості сталі.

МОР	Мікротвердість сталі Ст.20 за шкалою Брінеля, Н/мм ²		
	У стані поставки, (T ₀)	Після обробки розчинами МОР (T)	Зниження мікротвердості $\Delta T = T - T_0$
Orlen Microcut (Orlen oil, Польща,)	175	168	-7

Orlen Unicoool Micro (Orlen oil, Польща)	166	158	-8
Orlen Unicoool WO (Orlen oil, Польща)	152	141	-11
Fuchs Ecocool 68 (Fuchs, Німеччина)	168	157	-9
МОР-НАУ	160	143	-17

Перевага розроблених технологічних рідин полягає у тому, що завдяки явищам синергізму в сумішах ПАР і в композиціях інгібіторів їх ефективність залишається на високому рівні при зниженні робочих концентрацій у 8 разів, що також дозволило знизити вартість складових МОР-НАУ.

Так, комерційна вартість 1 літра 5%-вого робочого розчину промислового зразка технологічної рідини СВК складає 2,5 грн., а вартість 1 літру 0,6% розчину створеного МОР-НАУ не перевищує 34 коп. при збереженні необхідної ефективної дії. Обчислення вартості технічної рідини МОР-НАУ (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Вартість технічної рідини МОР-НАУ

Компоненти технологічної рідини МОР-НАУ	Концентрація компонентів (моль/дм ³)	Маса компонентів 1 л. МОР-НАУ	Вартість компонентів за 1 кг.	Вартість компонента в 1 л. МОР-НАУ
Сульфонол	0,002	0,76 г.	50 грн.	0,036 грн.
Тетраніл	0,002	0,36 г.	44 грн.	0,016 грн.
Нітрит натрію	0,01	0,69 г.	65 грн.	0,045 грн.
Сілікат натрію	0,02	4,24 г.	56 грн.	0,237 грн.
Загальна вартість 1 л. МОР-НАУ	0,334 грн.			

Виробництво інгібуючих і поверхнево-активних складових технологічної рідини МОР-НАУ поширено в Україні.

На сьогодні виробництво нітриту натрію проводиться ВАТ «Азот» (Черкаська область) та ВАТ «Концерн «Стірол» (Горлівка, Донецька область); виробництвом силікату натрію – ПАТ «Запорожстеклофлюс», (м. Запоріжжя). В Україні, на сьогодні існує багато компаній, які займаються продажем сировинних матеріалів хімічної промисловості від вітчизняних та міжнародних виробників, наприклад: група компаній «АТК Україна» (м. Дніпро), ПП «Система оптимум» - провідна компанія Західної України (м. Львів, м. Черновці), ТОВ «Хімлаборреактив» - більше 20 років на ринку України (Київська обл., Бровари), ТОВ «Хімпродукт» (м. Київ), ТОВ «Новохим» (м. Харків) та інші.

5.2. Підвищення корозійної стійкості сталі та продовження періоду її післяопераційного зберігання за рахунок синергізму між інгібіторним і протекторним методами захисту

Прискорені дослідження у камері сольового туману КСТ-1 показали, що запропонований процес електроіскрової механічної обробки сталі з використанням МОР-НАУ має відносно помірну протикорозійну ефективність при тривалому захисті металу упродовж його міжопераційного зберігання. Ще більше це стосується промислових зразків МОР, наприклад СВК і ЕМ, які застосовують в процесах різання металів. Для продовження терміну міжопераційного зберігання нами запропонована електроіскрова механічна обробка металевих поверхонь оцинкованою щіткою.

Відомо, що для захисту сталі від корозії у вологій атмосфері, морській воді, ґрунті та інших водно-сольових середовищах застосовують протектори, найбільш поширені серед яких – цинкові, які, порівняно з алюмінієвими та магнієвими, мають суттєві переваги: вибухобезпечність, доступність, дешевизна, легкість нанесення, ефективність відносно більш електропозитивних металів (сталі). До того ж, їх корозійне розчинення не супроводжується утворенням забруднюючих робоче середовище сполук, що обумовлює їх закріплення у

стандартах для протекторного захисту вантажних, вантажнобаластових та нафтоналивних суден.

Згідно з результатами поляризаційних вимірювань (рис. 5.1), цинк у водно-сольових розчинах зазнає корозії з кисневою деполяризацією, а його анодна іонізація відбувається в активній області. У присутності МОР-НАУ спостерігається деяке уповільнення анодного процесу і зміщення потенціалу корозії цинку у позитивному напрямку, але перебіг корозійного процесу залишається в активній області без пасивації. Цинк у водно-сольових розчинах є більш електронегативним металом порівняно зі сталлю, і область його активного розчинення лежить при більш від'ємних анодних потенціалах. Зазначене вказує на можливість застосування цинку як протектора для захисту сталі від корозійного руйнування.

З метою локального нанесення осередків цинку на поверхню сталі при електроіскровій механічній обробці нами запропоновано використання робочого інструменту електричної шліфувальної машини TSMI-150 – обертової дискової щітки зі сталі Х18Н9 з нанесеним на її дротики з розчину цинк сульфату у кислому середовищі електролітичного шару цинку товщиною 200 мкм.

Для визначення присутності протекторного електролітичного цинку на сталі після електроіскрової механічної обробки, поверхню обробленого металу для розчинення шару цинку піддавали травленню розчином 10% NaOH протягом трьох діб. Отриману рідину розбавляли водою, після чого переведений у розчин цинк кількісно визначали методом атомно-адсорбційної спектрометрії, використовуючи прилад ЭТА-1 чутливістю 2 мкг. Згідно з отриманими результатами, середня маса цинку на сталі після використання електроіскрового механічного методу підготовки поверхні з застосуванням оцинкованої щітки становила 0,22 г/м².

Швидкість спрацьовування цинку на обертовій щітці пов'язана з твердістю сталі, яку піддають обробці електроіскровим механічним методом. Дротики обертової дискової щітки, виготовлені зі сталі Х18Н9, мають твердість 179 НВ. Водночас, випробувальний зразок виготовлений зі Ст.20, твердість якої складає

163 НВ. На підставі цих даних можна зробити висновок, що електролітичний цинк спрацьовується набагато повільніше, ніж сталева поверхня оброблюваного зразку. Тобто, чим більша твердість оброблюваного сталевих зразка, тим швидше спрацьовується цинк.

Кількісну оцінку ефективності Zn-протекторного протикорозійного захисту виконували масометричним методом на сталевих зразках марки Ст.20 з робочою площею по 47,26 см². Результати випробувань наведені в таблиці 5.6.

Результати масометричних вимірювань швидкості корозії Ст.20 у фоновому водно-сольовому розчині та в умовах захисних заходів з використанням МОР-НАУ та промислових зразків МОР (СВК і ЕМ), наведені в таблиці 5.6, засвідчили виникнення синергічного ефекту між інгібіторним і протекторним методами захисту сталі внаслідок їх сумісного впливу, навіть у сильно агресивному розчині 3% NaCl. На нашу думку цинк виконує роль протектора, як в розчині 3% NaCl, так і в розчині МВВ в тому числі і в присутності інгібітора. На користь цього свідчить той факт, що цинк в зазначених середовищах розчиняється в активній області.

Дослідження післяопераційної корозійної стійкості Ст.20, підданої електроіскровій механічній обробці оцинкованими обертовими щітками зі швидкістю 1500 об/хв в присутності МОР-НАУ, СВК та ЕМ у камері вологи Г-4 (40 °С) упродовж різного терміну експозиції, показали значно менші корозійні ураження сталі порівняно зі зразками металу, обробленими тільки сталевою щіткою (табл. 5.7).

Таблиця 5.6

Результати масометричних вимірювань швидкості корозії Ст.20

Добавка	Протектор	$\Delta m, \text{г}$	$K_m^-, \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$	$K_h, \frac{\text{мм}}{\text{рік}}$	γ	Z, %
3% NaCl						
—	—	0,0854	0,058	0,064	—	—
МОР-НАУ	—	0,0329	0,022	0,025	2,56	61,5
СВК	—	0,0521	0,035	0,039	1,66	40
—	Zn	0,0394	0,027	0,03	2,17	54
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	100	99,9

Модель водопровідної води						
—	—	0,071	0,048	0,053	—	—
МОР-НАУ	—	0,0002	0,0012	0,0013	100	99,9
ЕМ	—	0,055	0,037	0,025	1,28	22,3
—	Zn	0	0	0	100	99,9
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	100	99,9

Таблиця 5.7

Результати дослідження корозійної стійкості зразків Ст.20

в умовах конденсації вологи

Тривалість випробувань, год	Кількість корозійних уражень зразка в розрахунку на 1 см ²		
	МОР-НАУ + щітка		Сталева щітка + зразки СВК або ЕМ
	оцинкована	сталева	
10	0,16	0,36	0,88
20	0,24	0,42	1,32
30	0,58	0,79	1,96
40	0,86	1,12	2,52

Обробка поверхні контрольних дослідних зразків сталі Ст.20 виконувалась 120 діб, після чого їх залишили для визначення ефекту післядії в натурних умовах зберігання. На поверхні зразків, підготовлених піскоструменевим методом очищення спостерігалися локальні корозійні ураження, а для всіх зразків, оброблених оцинкованою щіткою електроіскровим методом будь-які ознаки корозійних уражень були відсутні, що дозволяє зробити висновок про ефективність зазначеного методу щодо ефекту післядії в період міжопераційного зберігання.

Висновки до розділу 5

1. Для підготовки сталевих поверхонь був обраний елеткроіскровий механічний метод, який має переваги порівняно з іншими методами обробки сталевих поверхонь, а саме: дешевізна та мобільність установки; екологічна безпечність процесу; значне підвищення класу чистоти поверхні і зниження енергетичних витрат процесу та підвищення корозійної стійкості поверхні сталі.

2. Розроблені ефективні технологічні рідини МОР-НАУ, які характеризуються синергічною дією в їх інгібуючих (нітрит-силікат) і поверхнево-активних складових (сульфонол-тетраніл) для електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь.

3. Доведено, що комбіновані добавки МОР-НАУ забезпечують пасивний стан поверхні сталі і значне гальмування їх корозії, як під час обробки, так і в післяопераційний період зберігання, полегшують обробку металу за рахунок виявленого ефекту Ребіндера (енерговитрати знижується на 30-40%) і підвищують клас чистоти на 3 і більше одиниці, а за своєю протикорозійною ефективністю система «оцинкована щітка – МОР-НАУ» суттєво перевищує подібну систему «сталева щітка-МОР-НАУ» чи «сталева щітка - промислові зразки СВК або ЕМ».

4. Для продовження терміну післяопераційного зберігання металовиробів удосконалений спосіб протекторного захисту, який передбачає застосування оцинкованих обертових щіток, що забезпечує утворення на поверхні сталі захисних Zn-протекторних осередків.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. Ледовських В.М. Електроіскровий механічний метод підготовки оцинкованими щітками сталевих поверхонь / В.М. Ледовських, **С.В. Левченко** // Physico-chemical Mechanics of materials. – 2017. – №2. – Р. 109-114.

2. **Левченко С.В.** Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхні трубної сталі при електроіскровій обробці / **С.В. Левченко**, С.Г. Поляков, В.М. Ледовських // Вісник національного техн. ун-ту «ХП». – 2005. – №16. – С. 96-99.

3. **Левченко С.В.** Коррозионная стойкость стали при её электроискровой обработке / **С.В. Левченко**, В.М. Ледовских, С.Г. Поляков // Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хімотології» (20-24 червня 2010р., м. Київ). К. : НАУ, 2010 – С. 149-152.

4. **Левченко С.В.** Цілеспрямована розробка змазуючи-охолоджуючих рідин для процесу електроіскрової обробки сталі / **С.В. Левченко**, В.М. Ледовських // Збірник праць X Міжнародної науково-технічної конференції «ABIA-2011». К. : НАУ, 2011. – С. 26.29-26.33.

5. **Levchenko S.** Electro-spark and mechanical method for preparation of steel surfaces and rise of their corrosive firmness / **S. Levchenko**, V. Ledovskih // Aviation in the XXI-st century. Safety in Aviation and space technologies: the seven world congress. – К.: NAU, 2016. – V.2. – P. 4-7.

6. **Левченко С.В.** Підготовка сталевих поверхонь електроіскровим методом / **С.В. Левченко**, В.М. Ледовських // Матеріали XIII науково-технічної конференції «ABIA-2017» (19-21 квітня 2017 р.). К.: НАУ, 2017.

РОЗДІЛ 6. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОІСКРОВОЇ МЕХАНІЧНОЇ ОБРОБКИ СТАЛІ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНИХ ЛФП

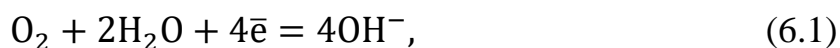
Шостий розділ присвячений дослідженню властивостей ЛФП, нанесених на сталеві поверхні підготовлені електроіскровим механічним методом з використанням оцинкованих обертових щіток.

Важливою задачею було визначення впливу електроіскрової механічної обробки сталі на адгезію та захисні властивості ЛФП порівняно з піскоструменевою обробкою, а також оцінка ефективності поєднання протекторного і лакофарбового методів захисту металів від корозії.

Нанесення ЛФП – найпоширеніший метод захисту металів від корозії [84, 100-102]. Фарби – однорідні суспензії пігментів, їх сумішей з наповнювачами у плівкоутворювачах, які після висушування утворюють непрозорі покриття. Плівкоутворювачі – важливі компоненти покриття, які визначають їх фізичні і хімічні властивості. До них належать: алкідні смоли; амінокислоти; вінілові смоли; нітроцелюлоза, з якої виробляють стійкі та швидковисихаючі фарби; епоксидні смоли.

При нанесенні ЛФП незадовільна підготовка поверхонь та присутність на ній різного роду забруднень (піску, мастил, оливо, іржі та окалини, залишків попередньо нанесених покриттів та ін.) створює сприятливі умови для виникнення різного роду дефектів та розвитку корозійних процесів. Оксидні плівки на сталевих поверхнях пропускають вологу і містять електропровідні розчини електролітів, які сприяють виникненню та перебігу електрохімічної корозії металів. Очищення металевих поверхонь забезпечує безпосередній контакт покриття з металом, його високу адгезійну здатність, довговічність та захисні властивості.

Лакофарбові плівки дещо проникні для води та кисню, тому майже неспроможні перешкоджати корозії сталі уповільненням катодного процесу відновлення кисню:





Корозія металу за анодною реакцією 6.2, може бути уповільнена зміщенням електродного потенціалу у бік негативних значень за допомогою протекторного захисту за рахунок уведення до складу фарб більш активних ніж залізо спеціальних пігментів, наприклад – цинкової пудри [84]. За цих умов цинк, що знаходиться в середині ЛФП є малоефективним тому, що не має безпосереднього контакту з металом і не може виступати в якості протектора.

Наші дослідження показали, що Zn-протекторні осередки можуть бути нанесені на поверхню одночасно з її підготовкою електроіскровим механічним методом оцинкованою щіткою [103], що обумовило необхідність проведення досліджень по визначенню впливу запропонованої технології на основні захисні властивості ЛФП.

Підготовку поверхонь електроіскровим механічним методом виконували за допомогою електричної шліфувальної машини ТСМ1-150, застосовуючи обертові дискові щітки зі сталі Х18Н9 та з оцинкованими дротиками (товщина Zn-покриття 200 мкм) для одночасного нанесення Zn-протекторних осередків на сталеву поверхню під час її обробки. У зону обробки подавали спеціально розроблені технологічні рідини до складу яких входили поверхнево-активні і інгібуючі композиції синергічної дії [104]. Вплив способів підготовки поверхні сталі досліджували шляхом порівняння міцності ЛФП під час ударної дії, глибини проникнення корозії під шар покриття, перехідного опору та адгезійної захисної здатності покриття, нанесеного на зразки, виготовлені зі Ст.20 розміром 130 мм × 30 мм × 10 мм, попередньо оброблені електроіскровим механічним методом із застосуванням оцинкованої щітки і для порівняння – сталевій щітці і піскоструменевому методу. Для досліджень використовували двокомпонентне покриття ЛФП з загальною середньою товщиною 200 мкм за [ГОСТ 9.032-74], одержане змішуванням епоксидної складової Ticurilla Termacout RM-40 з затверджувачем. Товщину нанесеного 4-шарового покриття контролювали товщиноміром Константа К-5.

Дослідження показали, що адгезія ЛФП суттєво залежить від способу підготовки поверхні сталі. Результати вимірювань цього показника для різних методів обробки сталевих поверхні (піскоструменевим та електроіскровим механічним методами з використанням сталевих та оцинкованої обертових щіток) до та після прискорених випробувань зразків в умовах соляного нейтрального туману в камері КСТ - 1 протягом 720 годин наведені на рисунку 6.1 та таблиці 6.1.

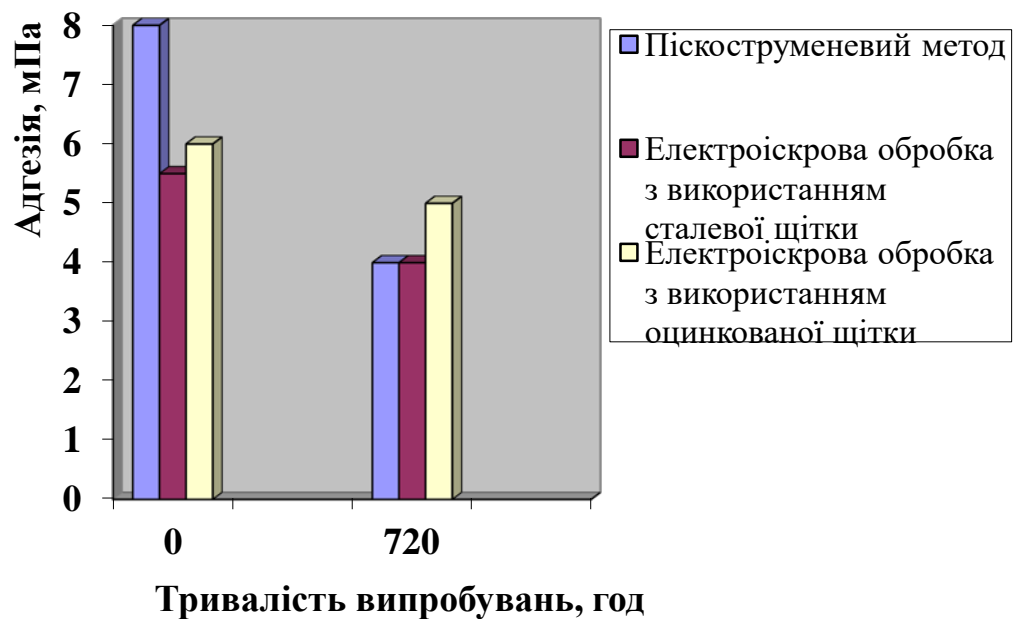


Рис. 6.1. Залежність адгезії ЛФП Tiscurilla від тривалості експозиції зразків у камері КСТ - 1.

Таблиця 6.1

Результати випробувань ЛФП Tiscurilla в умовах впливу соляного нейтрального туману

Назва показника	Значення, похибка вимірювання	
	вихідний стан	після випробувань згідно з ДСТУ ISO 9227
Товщина покриття (ГОСТ 17035), нанесеного після обробки, мм:		
- піскоструминної	0,2±0,01	-
- електроіскрової сталевих щіткою	0,2±0,01	-
- електроіскрової оцинкованої щіткою	0,2±0,01	-
Адгезія покриття згідно з ДСТУ 4219 (Додаток Е, п. Е.3) після обробки, МПа:		

- піскоструминної	8	4
- електроіскрової сталевою щіткою	5,5	4
- електроіскрової оцинкованою щіткою	6	5
Адгезія покриття методом ґратчастих надрізів (15140) після обробки, бал:		
- піскоструминної	1	2
- електроіскрової сталевою щіткою	1	2
- електроіскрової оцинкованою щіткою	1	1

Згідно отриманих експериментальних даних, початкові значення адгезії ЛФП для зразків сталі, оброблених піскоструменевим, електроіскровим методами зі сталевою та оцинкованою обертовими щітками складають 8 МПа, 5,5 МПа та 6 МПа, відповідно. Перевага електроіскрової механічної обробки виявляється після випробувань покриття в умовах впливу соляного нейтрального туману. Так, адгезія суттєво зменшується від 8 МПа (піскоструминне очищення) до 4 МПа, в той же час після обробки електроіскровим механічним методом оцинкованою щіткою адгезія майже не зменшується з 6 МПа до 5 МПа.

Наведені результати підтверджено визначенням адгезії ЛФП методом ґратчастих надрізів. Так, найкращі адгезійні властивості, які відповідають найменшому балу мають ЛФП, нанесені після електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою.

Одержані результати мінімального зниження адгезії ЛФП епоксидного типу на зразках оброблених електроіскровим механічним методом підтверджені при дослідженні адгезійних властивостей ЛФП поліуретанового і алкідного типів, що свідчить про загальний характер зміни адгезії (табл. 6.2 і 6.3).

Таблиця 6.2

Значення адгезії лакофарбового матеріалу методом відриву від поверхні металу до і після експозиції пофарбованих зразків в камері КСТ-1 (термін експозиції 720 годин).

Значення адгезії ЛФП до експозиції в КСТ-1, МПа	Значення адгезії ЛФП після експозиції в КСТ-1, МПа
--	---

Метод підготовки поверхні сталі Ст.20	ЛФП поліуретанового типу	ЛФП алкідного типу	ЛФП поліуретано вого типу	ЛФП алкідного типу
Піскоструменева обробка	9	6	6	3
Електроіскрова механічна обробка з сталевою щіткою.	6	4,5	5	2
Електроіскрова механічна обробка з оцинкованою щіткою.	8	4	7	3

Таблиця 6.3

**Значення адгезії лакофарбового матеріалу методом решітчастих надрізів
на поверхні металу до і після експозиції в КСТ-1.**

Значення балу адгезії ЛФП на сталі до експозиції в КСТ-1			Значення балу адгезії ЛФП після експозиції в КСТ-1	
Метод підготовки поверхні сталі Ст.20	Поліуретанове ЛФП	Алкідне ЛФП	Поліуретанове ЛФП	Алкідне ЛФП
Піскоструменева обробка	0	2	3	4
Електроіскрова механічна обробка з сталевою щіткою.	0	2	1	3

Електроіскрова механічна обробка з оцинкованою щіткою.	0	2	1	2
--	---	---	---	---

Окрім того, проведені дослідження підтвердили, що лакофарбові плівки, використані в комплексі з цинковим протектором, утворюють системи, довговічність яких набагато більша за період експлуатації протекторів і покриття, використаних окремо, що свідчить про нададитивність ефективності поєднання оцинкованої поверхні і ЛФП (явище синергізму).

Порівняно до інших методів підготовки поверхні, використання оцинкованої щітки впливає на адгезію та захисні властивості епоксидного ЛФП Tiscurilla. Так, за результатами випробувань зразків зі штучним пошкодженням покриття в умовах впливу соляного туману протягом 168 годин, глибина проникнення корозії під шар покриття для зразків підготовлених піскоструминним методом склала 1,95 мм, а електроіскровим методом зі сталевою щіткою та оцинкованою щітками 1,45 мм та 1,25 мм, відповідно, що підтверджує високу протикорозійну ефективність електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою за рахунок нанесення цинкових протекторів на поверхню сталі (рис. 6.2).

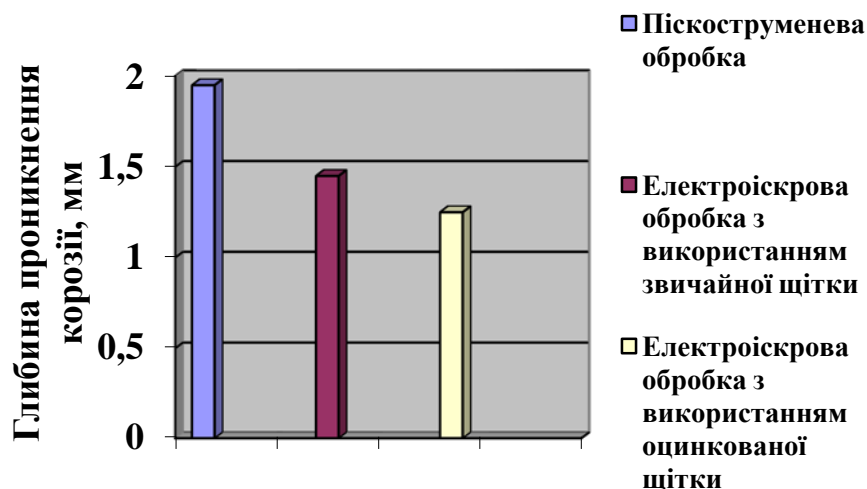


Рис. 6.2. Глибина проникнення корозії після 168 годин експозиції ЛФП Tiscurilla в умовах впливу соляного туману

Фарби здатні гальмувати корозійні процеси завдяки високому перехідному опору. Провідність в полімерних плівках має іонний характер. Отриманні в ході дослідження експериментальні данні щодо перехідного опору ЛФП наведені в таблиці 6.4 і зображені на рис. 6.3.

Таблиця 6.4

Перехідний опір ЛФП Ticurilla

Метод підготовки поверхні сталі Ст.20	Перехідний опір покриття, $\Omega \times m^2$				
	20 діб	40 діб	60 діб	80 діб	100 діб
Піскоструменевий	$4,2 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$	$4,7 \times 10^5$	$5,4 \times 10^5$	$7,8 \times 10^5$
Електроіскровий:					
- сталевою щіткою	$7,2 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$5,3 \times 10^5$	$4,3 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$
- оцинкованою щіткою	$7,4 \times 10^5$	$2,3 \times 10^5$	$5,4 \times 10^5$	$6,4 \times 10^5$	$10,8 \times 10^5$

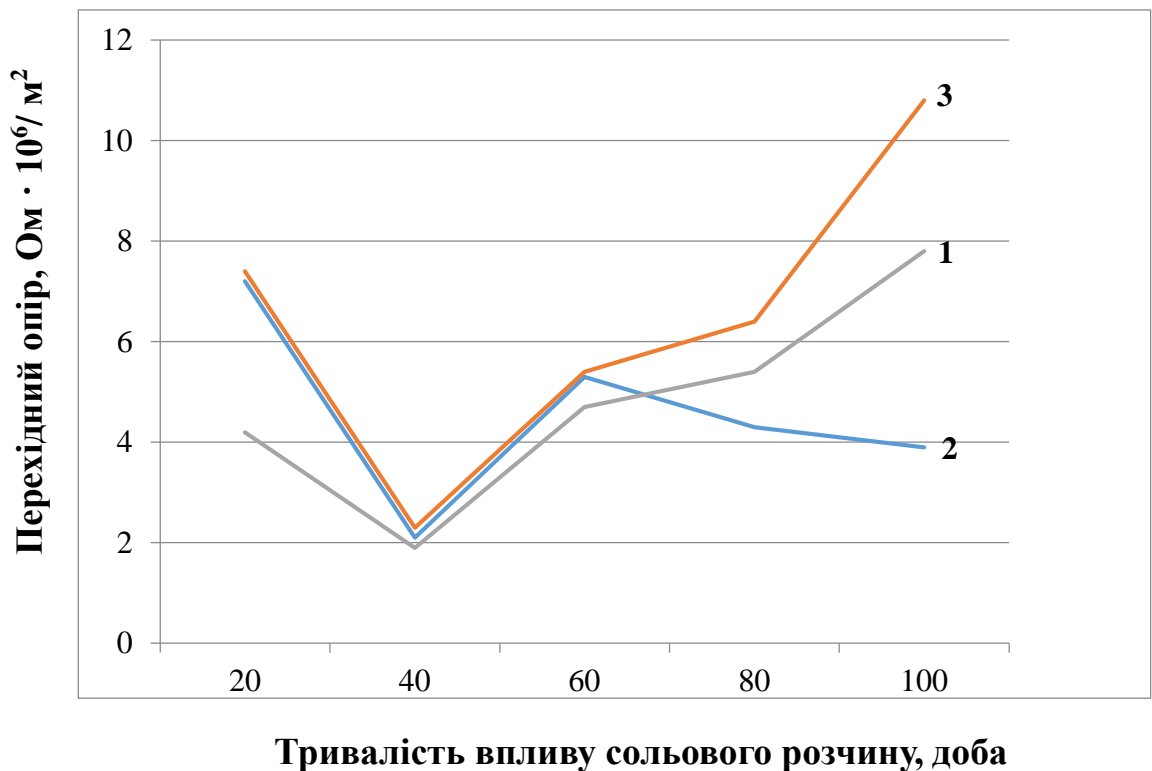


Рис. 6.3. Перехідний опір ЛФП Ticurilla, нанесеного на сталь Ст.20 після піскоструменевої (1), електроіскрової механічної обробки сталевою (2) та оцинкованою (3) щітками.

Згідно наведених експериментальних результатів, найбільше значення перехідного опору має ЛФП Ticurilla нанесене після електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою, що, на нашу думку, пояснюється взаємодією утворених під час корозії цинку іонів Zn^{2+} з утвореними під час катодної реакції корозії іонами OH^- в середині ЛФП. Одержаний гідроксид цинку закупорює пори фарби, внаслідок чого підвищує омичний опір, чим і покращує захисні властивості ЛФП.

Ця точка зору підтверджується результатами визначення перехідного опору ЛФП поліуретанового типу (рис. 6.4), згідно яких значення перехідного опору покриттів, нанесених після електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою вищі за значеннями показників, отриманих для зразків після електроіскрової механічної обробки сталеву щіткою та піскоструменевим методом. Отримані експериментальні данні щодо перехідного опору ЛФП (епоксидного, алкідного і акрилового) свідчать, що позитивний вплив Zn-протекторних осередків на захисні властивості ЛФП має загальний характер.

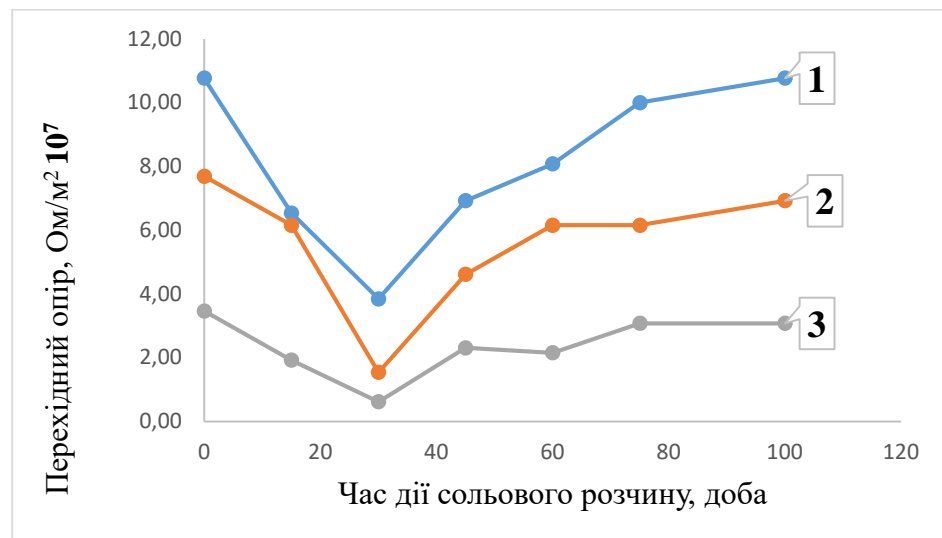


Рис. 6.4. Залежність перехідного опору ЛФП поліуретанового типу від часу дії методом з оцинкованою щіткою, 2 - зразок сталі оброблений електроіскровим механічним методом з сталеву щіткою, 3 – зразок сталі оброблений піскоструменевим методом.

Відповідно до отриманих значень міцності ЛФП нанесеного на сталеву поверхню зразків після піскоструменевого та електроіскрового механічного методів очищення (табл. 6.5), під час удару вантажем масою 1000 г, найвище значення показника має зразок, з покриттям після електроіскрової механічної обробки оцинкованою щіткою, що можна віднести до утворення гідроксиду цинку, який закупорює пори ЛФП і підвищує його міцність.

Досліджуваний ефект взаємного посилення захисної дії поверхневих цинкових осередків, утворених підчас електроіскрової механічної обробки сталі оцинкованою щіткою, і ЛФП можна пояснити низкою факторів, найважливішим серед яких є взаємне посилення пасивації сталі упродовж підготовки її поверхні за участю складових МОР-НАУ і протекторним впливом утворених цинкових осередків. Разом з цим, можна вважати, що дія цинкових плівок не зводиться тільки до їх протекторної функції. Певну роль в підвищенні щільності ЛФП відіграє гідроксид цинку, який утворюється при зв'язуванні OH^- – іонів катодної реакції на сталі і іонів Zn^{2+} анодного процесу корозії на протекторі.

Таблиця 6.5

Міцність ЛФП під час удару

Метод обробки	Висота падіння вантажа	Кількість витриманих ударів
Піскоструминний	200 мм	3
Електроіскровий механічний		3 1
- сталевую щіткою - оцинкованою щіткою		
Піскоструминний	300 мм	0
Електроіскровий механічний		3 0
- сталевую щіткою - оцинкованою щіткою		
Піскоструминний	500 мм	0
Електроіскровий механічний		0 0
- сталевую щіткою - оцинкованою щіткою		

Висновки до розділу 6

1. Експериментально доведено, що розроблений комбінований електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь оцинкованими щітками з використанням МОР-НАУ дозволяє покращити захисні властивості ЛФП за показниками міцності під час удару покриття, глибини проникнення корозії під шар покриття, перехідного питомого опору та адгезійної захисної здатності покриття,

2. Зроблено висновок, що досягнення максимального ефекту протикорозійного захисту ЛФП після застосування оцинкованих щіток під час електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь пояснюється одночасним утворенням на поверхні сталі цинкових протекторних осередків і виявленням синергічних ефектів між електрохімічним і лакофарбовим захистом.

Результати досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

1. **Levchenko S.** Electro-spark treatment of steel surfaces for varnish-paintwork quality improving / **S. Levchenko**, V. Ledovskykh // Proceedings the VI world congress «Aviation in the XXI-st century» «Safety in Aviation and space technologies» (23-25 september 2014.). K. : NAU, 2014. – V.2. – P.5.1.13-5.1.16.

ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі наукові і експериментальні результати дозволили вирішити науково-практичну задачу, що характеризується науковою новизною, має практичне значення і полягає в цілеспрямованому розробленні технологічних рідин МОР-НАУ, до складу яких входять синергічні композиції інгібіторів корозії і синергічні суміші поверхнево-активних речовин на основі термодинамічного аналізу утворення пасивного стану металу, протекторного захисту і адсорбційної здатності ПАР, що забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі під час електро-іскрової механічної обробки, ефект післядії продовж періоду міжопераційного зберігання, зниження енергетичних витрат процесу, підвищення класу чистоти поверхні і експлуатаційних властивостей лако-фарбових покриттів.

1. Для запобігання виникнення корозійних процесів під час електроіскрової обробки розроблені технологічні рідини містять синергічні суміші інгібіторів, які забезпечують ефективний антикорозійний захист сталі. Захисні властивості синергічних сумішей залежать від природи складових та співвідношення їх концентрацій.

2. Напрямки цілеспрямованої розробки високоефективних синергічних інгібіторів корозії сталі у водно-сольових середовищах можливо визначати і обґрунтовувати на підставі застосування діаграми Пурбе.

3. Залежність ефективності антикорозійної дії сумішей від співвідношення концентрації їх складових характеризується наявністю синергічних максимумів, де досягається максимальний рівень впливу добавок на електрохімічну поведінку сталі та її захист від корозії.

4. Антикорозійна ефективність синергічних сумішей пасиваторів оксидної і сольової дії залежать від природи компонентів, механізму їх дії, а також від співвідношення молярних концентрацій складових і характеризується синергічним екстремумом.

5. Електроіскрова механічна обробка оцинкованою щіткою дозволяє наносити на поверхню металу осередки цинкових протекторів, які разом з

синергічними сумішами інгібіторів виявляють явище синергізму і забезпечують повний антикорозійний захист сталі навіть в сильно агресивних середовищах (3% NaCl) та збільшення періоду післяопераційного зберігання. Потенціостатичні дослідження довели, що такі склади в комплексі з цинковими протекторами здатні ефективно захищати поверхню сталі під час її електроіскрової обробки за рахунок ефекту пасивації.

6. Підготовка поверхні електроіскровим механічним методом за допомогою електричних шліфувальних машин із використанням синергічних сумішей ПАР дозволяє суттєво зменшити енергетичні витрати процесу (на 30-40%), та шорсткість поверхні металу (підвищення класу чистоти поверхні на 3 і більше одиниць), порівняно з використанням поширених промислових зразків технологічних рідин.

7. Синергічні суміші ПАР, що входять до складу розроблених технологічних рідин, мають підвищену поверхневу активність порівняно з використанням індивідуальних ПАР, завдяки наявності речовин з протилежно зарядженими функціональними групами, що призводить до взаємного притягання молекул і підвищення їх поверхневої концентрації за рахунок виникнення явища синергізму. Навпаки, для сумішей однойменно заряджених частинок ПАР може спостерігатися ефект антагонізму, наприклад у сумішах триетаноламіну і поліакриламід.

8. Визначення поверхневого натягу розчинів синергічних сумішей ПАР показало, що підвищення поверхневої активності сумішей ПАР залежить від співвідношення молярних концентрацій їх компонентів і має екстремальний характер.

9. Доведено, що використання синергічних сумішей ПАР призводить до нададитивного зменшення мікротвердості поверхні сталі Ст.20, а залежність цього чинника від співвідношення концентрацій компонентів сумішей має екстремальний характер при такому ж співвідношенні вмісту компонентів, як і при вимірюванні поверхневого натягу водних розчинів ПАР на межі поділу рідина-повітря. Отже залежності зниження поверхневого натягу і

мікротвердості сталевих поверхонь за присутності суміші ПАР мають подібний характер, що свідчить про переважно фізичну адсорбцію добавок.

10. Високі показники захисту сталі спостерігаються при використанні оцинкованої щітки з наступним нанесенням лакофарбового покриття, де реалізується ефект взаємного посилення між протекторним електрохімічним захистом і лакофарбовим покриттям. За рахунок утворення в середині лакофарбового покриття гідроксиду цинку збільшується омичний опір, покращується адгезія та захисні властивості лакофарбових покриттів.

11. Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованого створення синергічних сумішей поверхнево-активних речовин і інгібіторів та нових методів підготовки сталевих поверхонь.

12. Випробування розроблених процесів електроіскрового механічного методу підготовки поверхні сталі і технологічних рідин МОР синергічної дії компонентів підтвердило їх ефективність і доцільність для практичного застосування.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Гутман Е.М. Механохимия металлов и защита от коррозии: 2-е изд., перераб. и доп. Москва: Металлургия, 1981. 270 с.
2. Ибрагимов М.Ш., Коробейников М.А., Шацкий А.С. Вопросы очистки наружной поверхности трубопроводов от антикоррозионных покрытий. *Трубопроводный транспорт нефти*. 2000. № 2. С. 20–24.
3. Колотыркин Я.М., Янов Л.А., Княжева В.М. Высокоэнергетические способы обработки поверхности для защиты металлов от коррозии. *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. Москва, 1986. Т.12. С. 185–258.
4. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов: монография. Москва: Металлургия, 1968. Т.1. 596 с.
5. ДСТУ ISO 8501-1:2015 Підготовка сталевих поверхонь перед нанесенням фарб і подібних покриттів. Візуальне оцінювання чистоти поверхні. Частина 1. Ступені іржавіння та ступені підготовки непофарбованих сталевих поверхонь і сталевих поверхонь після повного видалення попередніх покриттів (ISO 8501-1:2007, IDT) [Чинний від 2016-01-01]. Вид. офіц. Київ, 2015. 8 с.
6. ДСТУ ISO 8504-2:2015 Підготовка сталевих поверхонь перед нанесенням фарб і подібної продукції. Методи підготовки поверхні. Частина 2. Абразивоструминне очищення (ISO 8504-2:2000, IDT) [Чинний від 2016-01-01]. Вид. офіц. Київ, 2015. 16 с.
7. Способ лазерно-термической обработки углеродистых сталей: пат. 2121004 RU: МПК C21D1/9. № 96120458; заявл. 04.10.96; опубл. 27.10.98, Бюл. № 10. 6 с.
8. Дяченко С. С., Пономаренко І. В. Іонно-плазмова обробка як фактор підвищення конструкційної міцності сталевих виробів. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2009. № 1. С. 71–77.
9. Способ обработки поверхности изделий дуговым разрядом в вакууме: пат. 2144096 RU: МПК C23C14/02, C23F4/04. № 98110036; заявл. 18.05.98, опубл. 10.01.2000, Бюл. № 2. 8 с.

10. Медведев А.М. Ультразвуковая очистка. Теория и практика. URL: http://assets.utinlab.ru/uploads/ru/articles/US_chistka.pdf (дата звернения: 25.01.2011).
11. Кравцов Т.Г., Севрюков В.В. Ультразвуковая обработка судовых деталей и сварных конструкций: монография. Николаев: УГМТУ, 2001. 126 с.
12. Лобанов Л. М., Кирьян В. И., Кныш В. В., Прокопенко Г. И. Повышение сопротивления усталости сварных соединений металлоконструкций в сокочастотной механической проковкой. *Автоматическая сварка*. 2006. № 9. С.3–11.
13. Рыкалин Н. Н., Зуев И. В., Углов А. А. Основы электронно-лучевой обработки материалов: монография. Москва: Машиностроение, 1978. 239 с.
14. Пегель И.В. Импульсная электронно-лучевая технология и оборудование для поверхностной обработки материалов. URL: <http://www.sbras.nsc.ru/dvlp/rus/pdf/362.pdf> (дата звернения: 10.12.2015).
15. Попилов Л.Я. Электрофизическая и электрохимическая обработка материалов: монография. Москва: Машиностроение, 1969. 297 с.
16. Материалы будущего. Перспективные материалы для народного хозяйства / Карлхайнц Б. и др.; отв. ред. В. Н. Красовский. Ленинград: Химия, 1985. 239 с.
17. Бердин А. Электроискровая обработка деталей. *Строительные машины и оборудование, справочник*. URL: <http://stroy-technics.ru/article/elektroiskrovaya-obrabotka-detalei> (дата звернения: 03.12.2010).
18. Спринг С. Очистка поверхности металлов: монография / под ред. О.И. Бабикова. Москва: Мир, 1966. 352 с.
19. Малиновский Г.Т., Лебедев Е.В., Маскаев А.К., Стулий А.А. Классификация смазочно-охлаждающих технологических средств для обработки металлов резанием. *Химия и технология топлив и масел*. 1981. № 9. С.20–22.
20. Волков М.П. Применение СОЖ при абразивной обработке металлов. *Станки и инструмент*. 1981. №11. С.17–18.

21. Кузнецов В.А., Коробов Ю.М., Котлов Ю.Г. О необходимости учёта электрохимических явлений при исследовании механизма действия смазочно-охлаждающих жидкостей на водной основе. *ФХММ*. 1975. Т.5, № 11. С.27–30.
22. Марьяскин Ю., Бурмистров К., Вакуленко В., Данилов Ф. Новые процессы подготовки поверхности металлов перед нанесением гальванопокрытий. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2006. Т.2, № 5. С.655–658.
23. Смазочно – охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: справочник / под. ред. С.Г. Энтелиса, Э.М. Берлинера. Москва: Машиностроение, 1986. 352 с.
24. Логвиненко П., Бойко В., Рябов С. Ингибиторные свойства водной эмульсии концентрата ФБ-М для механической обработки металлов. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2006. Т.2, № 5. С.536–538.
25. Старчак В.Г., Мартинюк О.Г., Манько Ю.О. Вплив МОР на вторинній сировині на корозійну стійкість сталі. *Вісник Чернігівського технологічного інституту*. Чернігів, 1996. № 2. С.140–144.
26. Полимерсодержащие смазочно-охлаждающие жидкости: монография /А.И. Сошко и др. Львов: Каменяр, 1986. 62 с.
27. Мартинюк О.Г. Вплив складу МОР на вторинній сировині на енергосилові параметри різання сталі. *Вісник Чернігівського технологічного інституту*. Чернігів, 1998. № 6. С.109–113.
28. Ерухимович Ж.А., Климюк И.В., Ивлева О.Ф., Медникова Н.В. Новые смазочные материалы на основе регенерированных и свежих масел. *Машиностроитель*. 1996. № 5. С.34–15.
29. Шторсберг Й., Лашевски А. Полимерные ПАВ – новые активные ингредиенты с исключительными свойствами. *SOFW Journal*. 2005. № 2. С. 48–52.
30. Технологические свойства новых СОХ для обработки резанием / под. ред. М.И. Клушина. Москва: Машиностроение, 1979. 192с.

31. Справочник по поверхностно активным веществам и отделочным препаратам для текстильной промышленности / сост.: К.Г. Мизуч и др. Москва: МГУ. 1960. 328с.

32. Неренберг Р., Тропш Й., Эттер Г. Смеси ПАВ, содержащие этоксилаты, с улучшенными динамическими и стабилизационными характеристиками. *SOFW Journal*. 2003. № 2. С. 41–43.

33. Лозовая В.И., Поляков С.Г., Котлов Ю.Г. Влияние концентрации анионных ПАВ на коррозию чугуна в водных растворах. *Защита металлов*. 1986. № 3. С.468–470.

34. Абрамсон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С. И. Поверхностно активные вещества: учеб. пособ. / под ред. А.А. Абрамсона. Ленинград: Химия, 1988. 200 с.

35. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: избранные труды. Москва: Наука, 1979. Т.2: Физико-химическая механика. 384 с.

36. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объёмных свойств растворов поверхностно-активных веществ. *Успехи коллоидной химии*: сборник научных трудов. Москва: Наука, 1973. С. 9–29.

37. Демченко П.А. Научные основы составления композиций поверхностно активных материалов. *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1966. Т.11, № 4. С. 381–387.

38. Моющее средство для очистки твердой поверхности: авт. свид. 998499 SU: МПК C11D3/04, C11D3/10, C11D3/20, C11D3/43. № 3329643; заявл. 06.08.81; опубл. 23.02.83, Бюл. № 13. 3 с.

39. Образцов В.Б., Аміруллоєва Н. В., Судак О., Данилов. Вплив природи замісника на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2010. Т.2, № 8. С. 423–428.

40. Семёнова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособ. / под ред. И.В. Семёновой. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с
41. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии: монография. Ростов: РГУ, 1978. 184 с.
42. Антропов Л.И., Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. Влияние строения ингибиторов – алифатических и гетероциклических аминов на коррозию железа в нейтральной среде. *Защита металлов*. 1972. Т.8, № 1. С. 50–55.
43. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах. *Успехи химии*. 2004. Т.73, № 1. С. 79–93.
44. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособ. 2-е изд., стереотип. Москва: Альянс, 2006. 472 с.
45. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии: монография. Москва: Химия, 1977. 352 с.
46. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підручник. Київ: Либідь, 1993. 544 с.
47. Похмурський В.І., Хома М.С. Корозійна втома металів і сплавів: монографія. Львів: СПОЛОМ, 2008. 304 с.
48. Антропов Л.И. Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов: учебник / под ред. Л.И. Антропова Киев: Техніка, 1981. 183 с.
49. Алцебеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов: справочник / под ред. Л.И. Антропова. Ленинград: Химия, 1968. 264 с.
50. Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. USA: National Association of Corrosion Engineers, 1976. 644 p.
51. Федоров Ю. В. К вопросу о действии смесей ингибиторов. *Коррозия металлов*: труды III междунар. конгресса. Москва: Мир, 1968. Т.2. С. 150–162.
52. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах. *Коррозия и защита металлов. Итоги науки и техники*. Москва: ВИНТИ. 1973. Т.2. С. 27–112.

53. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия. *Защита металлов*. 1983. Т. 9, № 1. С. 84–91.

54. Донченко М., Фроленкова С., Білоусова Н., Срібна О. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії. *ФХММ. Електрохімічний захист і корозійний контроль*. Львів. 2007. № 6. С. 124–129.

55. Ледовских В.М. О влиянии пространственного строения моно- и полифункциональных органических веществ на их ингибирующие свойства. *Защита металлов*. 1982. Т.18, № 4. С.629–632.

56. Антропов, В.М. Ледовских, Н.Ф. Кулешова. Влияние строения ингибиторов – пиридиновых оснований и диаминов на коррозию железа в дистиллированной воде. *Защита металлов*. 1973. Т.9. № 2. С.166–170.

57. Погребова І., Пилипенко Т., Лоскутова Т., Кобернік Н. Поліфункціональні солі піридину з карбонільними угрупованнями як інгібітори кислотної та мікробної корозії металів. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 220–225.

58. Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах. *Вестник КПИ. Химическое машиностроение и технология*. Киев, 1982. Вып.19. С. 59–61.

59. Похмурський В., Зінь І., Карпенко О., Покинсьборода Т., Корець Н., Тимусь М., Квятковські Л., Копилець В., Хлопик О. Захист вуглецевої сталі від корозії інгібіторами біогенного походження. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 183–187.

60. Воробйова В., Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І., Бондар О. Дослідження протикорозійних властивостей ізопропанольного екстракту жмиха винограду (*Vitis vinifera*). *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 188–193.

61. Квашук Ю.В.. Сиза О. І., Савченко О.М. Рослинні екстракти у протикорозійному захисті системи водопостачання. *Вісник Чернігівського*

державного технологічного університету. *Технічні науки*. Чернігів, 2015. № 1 (77). С. 196–200.

62. Сиза О. І., Квашук Ю.В., Савченко О.М. Механізм дії інгібіторів корозії на основі рослинної сировини. *Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Технічні науки*. Чернігів, 2013. № 3. С. 62– 68.

63. Слободян З., Барна Р., Сиротюк А., Хабурський Я., Кречковська Г. Вплив еко-інгібітора на основі рослинної сировини на ріст корозійно-втомної тріщини в сталі 20. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 211–214.

64. Полевиченко С., Демченко Н., Бондар О., Курмакова І., Воробйова В., Чигиринець О., Скиба М. Особливості впливу деяких солей піридинію на мікробну корозію низьковуглецевої сталі. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 194–198.

65. Демченко Н., Ткаченко С., Ліфар М., Третьак О. Протикорозійні та біоцидні властивості похідних імідазопіридинію. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 199–204.

66. Копилець В., Корній С., Похмурський В., Червінська Н., Зінь І. Квантово-механічна оцінка адсорбційної здатності комплексів органічний інгібітор – кальцію фосфат. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 215–219.

67. Зінь І., Карпенко О., Хлопик О., Тимусь М., Литвин Б. Захисна дія композиції на основі фосфату та рамноліпідного біокомплексу на механічно активованій поверхні алюмінієвих сплавів. *ФХММ. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. Львів, 2018. № 12. С. 205–210.

68. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов: монография / под науч. ред. Б.В. Строкана. Ленинград: Химия, 1973. 264 с.

69. Hancock, J.P., Mayne J.E. The inhibition of the corrosion of iron in neutral and alkaline solutions. *J. Applied Electrochemistry*. 1959. Vol. 9, No 7. P. 345–352.

70. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: монография, пер. с англ. / под ред. А. М. Сухотина. Ленинград: Химия, 1989. 456 с.

71. Антрапцева Н.М., Ключевант А.А. Визначення оптимальних умов одержання дифосфату цинку пентагідрату. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003. № 4. С. 17–19.

72. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов. *Защита металлов*. 2002. Т.38, № 2. С. 122–131.

73. Толок А., Татарченко Г., Топорко. Коррозионно-электрохимическое поведение Ст.3 в сетевой воде отопительных систем в присутствии НТМФ. *ФХММ. Електрохімічний захист і корозійний контроль*. Львів, 2007. № 6. С. 219–223.

74. Лищенко Т., Кузюков А., Шукайло Б. Влияние ингибитора «СВОД – БИ» на коррозионно электрохимические свойства углеродистой стали в оборотной воде промышленных предприятий. *ФХММ. Електрохімічний захист і корозійний контроль*. Львів, 2007. № 6. С. 159–164.

75. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов: справ. пособ. Москва: ГХИ, 1958. 184с.

76. Кузнецов Ю. М. Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. *Защита металлов*. 2001. № 2 (37). С. 119–125.

77. Gonzalez Y., Lafont M.C., Pebere N., Moran F. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996. Vol. 26, No 12. P. 1259–1265.

78. Ледовских В.М. О целенаправленной разработке гетерополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии. *Защита металлов*. 1983. Т. 19, № 2. С. 260–294.

79. Донченко М.І., Мордюк С.В., Срібна О.Г., Редько В.М. Стабільність та захисна дія пасивуючих плівок на маловуглецевих сталях. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Харків, 2005. Т.15. С. 55–58.

80. Rajendran S., Apparao B., Mani, A., Palaniswamy N. Corrosion inhibition by ATMP-molybdate-Zn²⁺ system in low chloride media. *Anti-corrosion Methods and Materials*. 1998. Vol. 45, No 1. P. 25–30.
81. Rajendran S., Apparao B., Palaniswamy N. Synergistic effect of 2-chloroethyl phosphonic acid and Zn²⁺. *Anti-corrosion Methods and Materials*. 1998. Vol. 47, No 5. P. 294–297.
82. Ash M., Ash I. Chemical component reference: Handbook of Preservatives. USA: Synapse Information Resources, Inc. 2004. 874 p.
83. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник / А.К. Запольський та ін. : Київ: Лібра, 2000. 552 с.
84. Коррозия: справочник / под. ред. Л.П. Шрайера; пер. с англ. Москва: Металлургия. 1981. 632 с.
85. Загальна та неорганічна хімія: підручник / О.М. Степаненко та ін. Київ: Педагогічна преса, 2000. 784 с.
86. Ледовських В.М., Левченко С.В., Тулаинов С.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах. *ФХММ*. 2013. Т. 49, № 6. С. 107–111.
87. Левченко С.В., Поляков С.Г., Ледовських В.М. Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхню трубної сталі при її електроіскровій обробці *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Харьков, 2005. № 16. С. 96–99.
88. Ледовських В.М., Приходченко П.Г. Ефекти синергізму в сумішах поверхнево-активних речовин. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Харьков, 2005. № 16. С. 100–103.
89. Ледовских В.М. Целенаправленный синтез ингибиторов на основе побочных продуктов переработки сахарного тростника. *Защита металлов*. 1987. Т.23, № 6. С. 968–979.
90. Йофа З.А. Эффекты синергизма и антагонизма при адсорбции и действии поверхностно-активных веществ на электрохимические реакции и коррозию железа. *Защита металлов*. 1972. Т.8, № 2. С. 139–145.

91. Ледовских В.М., Домингес Х.А., Смирнов С.А. О влиянии ингибиторов синергических комбинаций на механические свойства стали при кислотной коррозии. *Защита металлов*. 1982. Т.18, № 4. С. 633–635.

92. Ледовских В.М., Кохановская Т.В. Связь между поверхностной активностью, пластифицирующим и антикоррозионным действием синергических смесей поверхностно-активных веществ. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1993. № 2. С. 124–128.

93. Антропов Л.И., Бармашенко И.Б., Козлов Е.И. Влияние добавок катионного типа на пластичность малоуглеродистых сталей при травлении в 1н серной кислоте. *Защита металлов*. 1974. Т.10, вып. 6. С. 694–699.

94. Дремук А.П., Киенская К.И., Авраменко Г.В., Колдаева Т.Ю. Объемные и поверхностные свойства бинарных и тройных смесей алкилполиглюкозидов с анионным и неионогенным поверхностно-активными веществами. *Научные ведомости. Естественные науки*. 2015. № 9, вып. 31. С. 111–117.

95. Дерягин Б. В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы: монография / под ред. Е.Д. Щукина. Москва: Наука, 1985. 398 с.

96. Ледовских В.М., Тороповская И.Н. Применение органических поверхностно-активных веществ в процессах вибрационной обработки металлов. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1989. № 3. С. 113–119.

97. Практикум по физической химии: учеб. пособ. 3-е изд., перераб. и доп. / под ред. С.В. Горбачева. Москва: Высшая школа, 1974. 496 с.

98. Нечаев Т.Н., Гоменицкий О.И., Бахарев Н.А. Исследования поверхностной активности некоторых органических веществ в растворах неорганических солей. *Вопросы общей и прикладной химии*: сб. науч. тр. Челябинск: Южно-уральское книжное изд-во, 1967. С. 119–124.

99. Ledovskikh V., Vyshnevskaya Y., Pozniak S., Braznyk I., Levshenko S. Inhibition mechanism analytical prediction and purposeful design of highly efficient mixed-type corrosion inhibitors. *Physical-chemical mechanics of materials*. 2014. No 10. P. 416–420.

100. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий: монография. Москва: Химия, 1978. 183 с.

101. Шампетье Г., Рабате Г. Химия лаков, красок и пигментов: монография в 2 т. / под ред. А.А. Беловицкого; пер. с фр. Москва: ГХИ, 1960. Т.1. 584 с.

102. Дринберг А.Я. Технология пленкообразующих веществ: натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски: учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и доп. Москва, Ленинград: ГХИ, 1955. 652 с.

103. Спосіб протекторного захисту сталі від корозії: пат. 94182 Україна: МПК C23F11/00, C23F15/00. № 201309056; заявл. 19.07.13; опубл. 10.11.14, Бюл. № 21. 8 с.

104. Спосіб обробки поверхні сталі: пат. 67694 Україна: МПК F02C7/30, C23F11/18. № 201009795; заявл. 06.08.10; опубл. 12.03.12, Бюл. № 5. 7 с.

ДОДАТОК А Перелік публікацій за темою дисертації

1. Ledovskykh V.M., Vyshnevskaya Yu.P., Brazhnyk I.V., **Levchenko S.V.** Metal Surface Engineering Based on Formation of Nanoscaled Phase Protective Layers. *Springer Proceedings in Physics. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Application*. 2019. Vol. 221. P. 69–84. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні протикорозійної ефективності поверхневих фазових плівок, утворених синергічними композиціями інгібіторів різного механізму дії). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).
2. Ледовських В.М., **Левченко С.В.**, Тулаїнов С.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах. *ФХММ*. 2013. Вип. 6. С. 107–111. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів-оксоаніонів з інгібітором адсорбційного типу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
3. Ledovskiy V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Metal surface modification for obtaining nano and sub-nanostructured protective layer. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 48, No 1. P. 186–191. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні високоефективних композицій інгібіторів оксидної та сольової пасивації та визначенні їх оптимального складу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).
4. Ledovskiy V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimisation of synergistic mixtures for corrosion protections of steel in neutral and acidic media. *Physico-chemical mechanism of materials*. 2016. No 5. P. 30–37. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів для захисту сталі в нейтральних та кислих середовищах та визначенні їх ефективності). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
5. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Електроіскровий механічний метод підготовки оцинкованими щітками сталевих поверхонь. *ФХММ*. 2017. № 2. Р. 109–114. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу протекторного захисту сталі, створеного під час електроіскрової механічної обробки сталі). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
6. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Синергічні ефекти у сумішах поверхнево-активних речовин під час механічної обробки металів. *ФХММ*. 2017. № 6. Р. 36–41. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів в сумішах ПАР з протилежним зарядом функціональних груп). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
7. Ledovskykh V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Thermodynamic approach to purposeful design of synergistic inhibitive compositions for corrosion protection in aqueous saline medium. *Physico-chemical Mechanics of materials*. 2018. No 4. P.39-47. (Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні уявлень щодо цілеспрямованого створення синергічних композицій інгібіторів корозії широкого спектру дії). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.
8. **Левченко С.В.**, Поляков С.Г., Ледовських В.М. Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхні трубної сталі при електроіскровій обробці. *Вісник*

Національного технічного університету «ХПІ». Харків, 2005. № 16. С. 96–99. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу комбінованих добавок інгібіторів і ПАР на характеристики електроіскрової механічної обробки сталі та її корозійну стійкість в нейтральних середовищах).

9. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. *Вісник НАУ*. Київ, 2008. № 4. С. 126–131. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні умов (електродний потенціал, рН) переходу металу у стійкий пасивний стан в нейтральних середовищах).

10. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coating quality. *Proceedings of the National Aviation University*. 2015. No 4. P. 72–76. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні ефекту синергізму між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі).

11. Спосіб обробки поверхні сталі: пат. 67694 Україна: МПК F02C 7/30, C23F 11/18. № 201009795 заявл. 06.08.10; опубл. 12.03.2012. Бюл. №5. 7 с. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу застосування технологічних рідин на основі синергічних сумішей інгібіторів і ПАР для електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь, підготування патенту до друку).

12. Спосіб протекторного захисту сталі від корозії: пат. 94182 Україна: МПК C23F11/00, C23F15/00. № 201309056; заявл. 19.07.13; опубл. 10.11.14, Бюл. № 21. 8 с. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу нанесення Zn-протекторних осередків на поверхню металу, підготування патенту до друку).

13. Ледовских В.М., **Левченко С.В.**, Поляков С.Г. Використання ПАР для електроіскрової обробки трубної сталі. *Проблеми хімотології*: матеріали I міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 15 трав. 2006 р.). Київ, 2006. С. 45–48. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей ПАР на енергетичні витрати процесу електроіскрової механічної обробки та клас частоти поверхні сталі, секційна доповідь).

14. **Левченко С.В.**, Ледовских В.М. Целенаправленное создание ингибиторов для защиты стали в водно-солевых средах. *Проблеми хімотології*: матеріали II міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 2 черв. 2008 р.). Київ, 2008. С. 150–152. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу інгібіторних добавок на характеристики пасивного стану сталі в нейтральних середовищах, пленарна доповідь).

15. **Левченко С.В.**, Ледовских В.М., Поляков С.Г. Коррозионная стойкость стали при её электроискровой обработке. *Проблеми хімотології*: матеріали III міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 20 черв. 2010 р.). Київ, 2010. С. 149–152. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні впливу розчину 3% NaCl на корозійну стійкість сталі після електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).

16. **Левченко С.В.** Ледовських В.М. Цілеспрямована розробка змазуючи-охолоджуючих рідин для процесу електроіскрової обробки сталі. *ABIA-2011*: збірник праць X міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 19 квіт. 2011 р.). Київ, 2011. С.

26.29–26.33. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні підходу щодо цілеспрямованого створення технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів і сумішей ПАР, секційна доповідь).

17. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Electro-spark treatment of steel surfaces for varnish-paintwork quality improving. *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the VI world congress*. (Kyiv, 23 sept. 2014). Kyiv, 2014. P.5.1.13–5.1.16. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу електроіскрової механічної обробки сталі на захисні властивості ЛФП, секційна доповідь).

18. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coatings quality. *Proceedings of the National Aviation University*. 2015. Vol. 65, No 4. P. 72–76. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі після її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).

19. Бідюк Р.О., **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Синергічні композиції ПАР та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі. *ABIA-2015: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 28 квіт. 2015 р.). Київ, 2015. С. 26.5–26.9. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні залежностей поверхневої активності від співвідношення концентрацій аніоно – та катіоноактивних пар в їх бінарних сумішах, секційна доповідь).

20. Михайлов С.Г., **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Вплив сумішей сольових пасиваторів і температури на корозію сталі у нейтральних водних розчинах. *ABIA-2015: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 28 квіт. 2015 р.). Київ, 2015. С. 26.10–26.13. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей сольових пасиваторів на корозійну і електрохімічну поведінку сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь).

21. **Levchenko S.**, Ledovskih V. Electro-spark and mechanical method for preparation of steel surfaces and rise of their corrosive firmness. *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the the seven world congress*. (Kyiv, 19 sept. 2016). Kyiv, 2016. P. 5.3.5–5.3.9. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності ефекту синергізму між інгібіторним і протекторним методами захисту сталі під час її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).

22. Ledovskih V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimization of synergistic inhibitive compositions for the formation of corrosion-resistant nanostructured coatings. *Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016: The International research and practice conference*. (Lviv, 24 aug. 2016). Lviv, 2016. P. 335. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні фазових неметалевих поверхневих плівок інгібіторів різного механізму дії для протикорозійного захисту сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь).

23. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Підготовка сталевих поверхонь електроіскровим методом. *ABIA-2017: матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 19 квіт. 2017 р.). Київ, 2017. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні утворення Zn-протекторних осередків на поверхні сталі під час її електроіскрової механічної обробки та їх вплив на корозійну стійкість сталі, пленарна доповідь).

24. Tulainov S. **Levchenko S.**, Ledovskih V. Synergic mixtures protective action as the function of water-saline medium components nature and ratio of its concentration at corrosion of steel *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the fifth world congress*. (Kyiv, 25 sept. 2012). Kyiv, 2012. P. 4.2.5–4.2.9. *(Особистий внесок здобувача полягає у встановленні синергічних ефектів в бінарних композиціях оксоаніонів з інгібіторами адсорбційного типу, пленарна доповідь).*

ДОДАТОК Б АКТ випробувань електроіскрового механічного методу

139

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заст. директора ІЕЗ ім. Є.О. Патона
академік НАН України С.І. Кучук-Яценко


(підпис)

"15" жовтня 2013р.

АКТ

про експериментальне дослідження електроіскрового

способу обробки поверхні сталі

Даним актом підтверджується, що спеціалістами відділу №28 «Зварювання нафтогазопровідних труб» Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України було проведено експериментальне дослідження електроіскрового способу обробки поверхні сталі та випробувано його протикорозійну ефективність (Патент України "Спосіб підготовки поверхні сталі" №67694 від 12.03.2012р. одержаний Національним авіаційним університетом).

Аналіз одержаних результатів доводить, що обробка поверхні сталі з одночасною подачею в зону обробки технологічної рідини, до складу якої входять комбіновані добавки пасиваторів і ПАР синергічної дії, дозволяє отримати повністю очищену навіть від міцно зчеплених продуктів корозії рівномірну за шорсткістю поверхню, стійкий протикорозійний ефект на сталевій поверхні (Додаток, табл. 1) за рахунок інгібуючої дії добавки, а також зменшити енергетичні витрати на 30%...40% під час обробки (Додаток, табл. 2), і підвищити клас чистоти поверхні на 2-3 одиниці.

Враховуючи результати проведених досліджень та випробувань можна стверджувати, що впровадження електроіскрової обробки поверхні сталі з використанням комбінованої технологічної рідини дозволить підвищити ефективність протикорозійного захисту як попередньо оброблювальних нових сталевих поверхонь конструкцій, так і конструкцій, виведених з експлуатації в режим «ремонтного відновлення» в умовах промислових майданчиків.

Зав. відділу №28,
к.т.н., ст.наук.співр.



Рибаков А.О.

к.т.н., наук.співр. від. №28



Клименко А.В.

В.К.Р. від. №28



Яковенко Г.М.

ДОДАТОК

Таблиця 1 – Результати масометричним досліджень зразків, виготовлених зі Ст. 20.

№ зр.	S, см ²	m ₁ , г	m ₂ , г	Δ m, г	Швидкість корозії	
					г/м ² час	мм/рік
3% NaCl						
1	22,0	11,4657	11,4450	0,0207	0,047	0,051
2	22,0	11,6658	11,6354	0,0304	0,068	0,075
3	22,14	11,6348	11,6106	0,0241	0,050	0,055
3% NaCl+ комбінована добавка						
4	22,0	11,6189	11,6168	0,0020	0,0045	0,005
5	22,0	11,3896	11,3800	0,0036	0,009	0,010
6	22,14	11,6006	11,5986	0,0020	0,004	0,0044

Таблиця 2 – Результати визначення енергетичних витрат процесу електроіскрової обробки Ст. 20

Режим обробки, об/хв	Параметри процесу					
	Сила струму, I, А		Робоча напруга, U, В		Потужність, Вт/хв	
	без добавки	з добавкою	без добавки	з добавкою	без добавки	з добавкою
3200	9	5,5	1,3	1,1	12,1	6,15
4800	30	23	1,7	1,5	51	34,5

Зав. відділу №28,
к.т.н., ст.наук.співр.

к.т.н., наук.співр. від. №28

В.К.Р. від. №28

Рибаков А.О.

Клименко А.В.

Яковенко Г.М.

ДОДАТОК В Протокол випробувань ЛФП епоксидного типу

ДОДАТОК В

ПРОТОКОЛ № 03-03/06-18

Сторінка 1
Сторінок 3

ВИПРОБУВАЛЬНА ЛАБОРАТОРІЯ

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України

Поштова адреса 03150, МСП, м. Київ, вул. Казимира Малевича (Боженка), 11

ГРУПА КОРОЗІЙНИХ ВИПРОБУВАНЬ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Керівник випробувальної
лабораторії, к.т.н.С.О. Воронін
2018 р.

ПРОТОКОЛ ВИПРОБУВАНЬ № 03-03/06-18

1. Характеристика і позначення зразка продукції, послуги, техн. процесу (назва із зазначенням НД на продукцію, зразок)

Зразки зі сталі 20 з різними методами оброблення поверхні (піскоструминним до ступеня Sa2 ½ згідно з ISO 8501-1, електроіскровим сталевією шіткою, електроіскровим оцинкованою шіткою), на які нанесене захисне епоксидне двокомпонентне покриття ТІККУРІЛА ТЕМАКОУТ РМ-40.

Провести випробування зразків у вихідному стані (до корозійних випробувань) та після впливу нейтрального соляного туману впродовж 720 годин.

Зразки з покриттям представлені Замовником – 12 шт (по 4 зразки кожного виду оброблення поверхні).

2. Замовник випробувань та його адреса

Національний Авіаційний Університет
Кафедра хімії і хімічної технології
03058, м. Київ, пр. Космонавта Комарова, 1

3. Дата одержання зразків 15.01.2018 р.

4. Дата проведення випробувань 15.01.2018 – 08.06.2018 рр. Місце випробувань: випробувальна група по визначенню корозійної стійкості металів, захисної ефективності покриттів, корозійному контролю трубопроводів та конструкцій ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України

5. Методи випробувань або процедури (№№ п. п. НД на продукцію і методи випробувань) або № і дата програми випробувань

ДСТУ 4219-2003 Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії» (додаток Г; додаток Е, пункт Е.3);

ДСТУ ISO 12944-6:2015 Фарби та лаки. Захист від корозії сталевих конструкцій захисними лакофарбовими системами. Частина 6. Лабораторне виконання випробувань

ДСТУ ISO 9227:2015 Випробування на корозію в штучних атмосферах. Випробування соляним туманом

ГОСТ 17035-86 Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов

ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии (2. Метод решетчатых надрезов)

6. Випробувальне обладнання та засоби вимірювальної техніки (назва, тип, заводський або інвентарний №, точність вимірювань, № і дата свідоцтва про перевірку)

– камера соляного туману КСТ-1, інв. № 28, дисперсність від 1 до 10 мкм, від 20 до 60 °С, похибка ±0,6 %;
– вага для статичного зважування OWA LABOR 34.002, зав. № 59831; від 0 до 1000 г, ціна дискретного поділу 0,1 г, клас точності (3);

– іонімір універсальний ЭВ-74, зав. № 1896; діапазон рН: від мінус 1 до 14, похибка ±0,05 рН; свідоцтво про калібрування № UA/36/160606/001906 від 18.07.2016 р.;

– кондуктометр CyberScan con 11, зав. № 1344134; від 0,01 мСм/см до 500 мСм/см, похибка ± 1%; свідоцтво про калібрування № UA 36/160606/001905 від 18.07.2016 р.

– штангенциркуль ЦЦ-I, зав. № 101; від 0 до 300 мм, ціна поділу 0,05 мм. Свідоцтво про калібрування № UA 0204 №230255 від 10.03.2016 р.;

– прилад для вимірювання геометричних параметрів багатофункціональний «Константа К5», зав. № 3676, перетворювач ДВРТ (прилад для вимірювання відносної вологості та температури навколишнього повітря) діапазон вимірювання відносної вологості від 20 % до 90 %, абсолютна похибка вимірювань відносної вологості ±5%; діапазон вимірювання температури від мінус 10 °С до 50 °С, абсолютна похибка вимірювань температури ±1 °С, свідоцтво про калібрування від 05.07.2016 р., ресстраційний № UA/36/ 160705/ 001731; перетворювач ІДЗ

ПРОТОКОЛ № 03-03/06-18

Сторінка 2
Сторінок 3

(для контролю товщини лакофарбових і мастикових покриттів) діапазон вимірювань від 0 до 5 мм, похибка вимірювань $(0,02T+0,0002)$ мм, свід. про калібрування № UA/04/160602/230834 від 02.06.2016 р.; перетворювач ДШІ (для контролю шорсткості поверхні), діапазон вимірювань від 0,001 до 0,2 мм, похибка вимірювань $(0,02T+0,0002)$ мм, свідчення про калібрування № UA/04/160602/230835 від 02.06.2016 р.;

- алгезіметр механічний «Константа АЦ», зав. № 464, діапазон вимірювань від 0 до 10 МПа, похибка 1 МПа, свідчення про калібрування № UA/02 04 34 696 від 07.07.2016 р.;

- тераомметр Е6-13А, зав. № 4202, діапазон вимірювань від 102 до 1012 Ом, похибка вимірювань $\pm 2,5\%$, свідчення про калібрування № UA/25/160602/000318 від 02.06.2016 р.

10. Умови проведення випробувань

Температура $(20\pm 2)^\circ\text{C}$, відносна вологість $(65\pm 10)\%$.

Зразки з покриттям, виготовлені Замовником, підвішували в камері соляного туману КСТ-1 вертикально на відстані не менше ніж 20 мм між зразками, від стін камери КСТ-1 – не менше ніж 100 мм, від дна камери – не менше ніж 200 мм. Випробування проводили за температури плюс $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ при розпиленні розчину хлориду натрію 15 хв через кожні 45 хв випробування. Концентрація хлориду натрію в розчині – (50 ± 5) г/дм³, рН розчину – від 6,5 до 7,2, густина – 1,03 г/см³. Електропровідність дистильованої води для приготування розчину хлориду натрію – не більше 20 мксм/см за температури плюс $(25\pm 2)^\circ\text{C}$.

Зразок витримували в умовах підвищених вологості, температури та нейтрального соляного туману впродовж 30 циклів. Тривалість циклу 24 години. Цикл містив 2 етапи:

- (12 ± 1) годин за підвищеної вологості $(98\pm 2)\%$, температури $(35\pm 2)^\circ\text{C}$, впливу нейтрального соляного туману;
- (12 ± 1) годин за підвищеної вологості не менше 95 % та поступовому зниженні температури до $(20\pm 3)^\circ\text{C}$.

Тривалість витримування зразків:

- за вологості $(98\pm 2)\%$, температури плюс $(35\pm 2)^\circ\text{C}$ та впливу нейтрального соляного туману 720 годин;
- за вологості не менше ніж 90 % та поступовому зниженні температури до $(20\pm 3)^\circ\text{C}$ – 1008 годин з урахуванням перерв у вихідні дні.

Загальна тривалість витримування зразків – 1728 годин.

Адгезію покриття до сталі визначали на зразках у вхідному стані (після нанесення покриття) та після випробувань згідно з ГОСТ 15140, табл. 1.

Перехідний питомий електричний опір покриття визначали згідно з ДСТУ 4219, додаток Г на зразках у вхідному стані (після нанесення покриття) та після випробувань.

7. Результати попереднього візуального обстеження (вимірювань) зразків: *стан задовільний*
8. Результати випробувань*

Таблиця 1 – Результати випробування двокомпонентного епоксидного покриття ТІККУРІЛА ТЕМАКОУТ RM-40, нанесеного на сталеві пластини зі сталі 20 з різними методами оброблення поверхні, у вхідному стані та після впливу нейтрального соляного туману

№ з/п	Назва показників (вид випробувань)	Одиниця вимірювання	Значення показників і допустима похибка вимірювання	
			До корозійних випробувань	Після впливу нейтрального соляного туману згідно з ДСТУ ISO 9227
1	Товщина захисного покриття, нанесеного на сталеву поверхню, згідно з ГОСТ 17035, не менше, за оброблення поверхні: - піскоструминне - електроіскрове сталевую шіткою - електроіскрове оцинкованою шіткою	мм	0,2±0,01 0,2±0,01 0,2±0,01	- - -
2	Адгезія до сталі згідно з ДСТУ 4219 (додаток Е, пункт Е.3), не менше, за оброблення поверхні: - піскоструминне - електроіскрове сталевую шіткою - електроіскрове оцинкованою шіткою	МПа	8 5,5 6	4 4 5
3	Адгезія до сталі згідно з ГОСТ 15140 (метод 2), не менше, за оброблення поверхні: - піскоструминне - електроіскрове сталевую шіткою - електроіскрове оцинкованою шіткою	бал	1 1 1	2 2 1

ПРОТОКОЛ № 03-03/06-18

Сторінка 3
Сторінок 3

Таблиця 2 – Результати визначення перехідного питомого електричного опору двокомпонентного епоксидного покриття ТІККУРІА ТЕМАКОУТ РМ-40, нанесеного на сталеві пластини зі сталі 20 з різними методами оброблення поверхні впродовж 100 діб

Назва показників (вид випробувань)	Одиниця вимірю- вання	Значення показника				
		доба				
		20	40	60	80	100
Перехідний питомий електричний опір покриття у 3 % розчині NaCl за температури 20 °C згідно з ДСТУ 4219 (додаток Г), не менше, за оброблення поверхні: - піскоструминне - електроіскрове сталевую щіткою - електроіскрове оцинкованою щіткою	Ом·м ²					
		4,2·10 ⁶	2,0·10 ⁶	4,3·10 ⁶	5,3·10 ⁶	7,8·10 ⁶
		6,2·10 ⁶	2,1·10 ⁶	5,2·10 ⁶	4,1·10 ⁶	3,9·10 ⁶
		7,5·10 ⁶	2,3·10 ⁶	5,3·10 ⁶	6,2·10 ⁶	10,4·10 ⁶

9. Виявлені відмови (несправності) відмов приладів під час випробувань не було

Зав. відділу №28, к.х.н.

М.І. Ниркова
« 20 » 06 2018 р.

Відповідальний за підготування протоколу випробувань, інженер-випробувач

С.О. Осадчук
« 20 » 06 2018 р.

* Протокол випробувань стосується тільки зразків, підданих випробуванням.

** Передруккування протоколу (повне або часткове) без дозволу випробувальної лабораторії заборонено.

ДОДАТОК Г АКТ впровадження в навчальний процес

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор з навчальної роботи

 А.В. Полухін

«__» _____ 2020 року

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

В.о. ректор НАУ

 Р.В. Хращевський

«__» _____ 2020 року



АКТ
упровадження виконаної науково-дослідної
та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес
Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, в.о. декан Факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій, д.х.н., проф. Чумак В.Л., завідувач кафедри хімії та хімічної технології, д.х.н., проф. Галстян А.Г., д.х.н., проф. Ледовських В.М. склали цей акт проте, що результати дисертаційного дослідження асистента кафедри хімії та хімічної технології Левченка С.В. під назвою «Синергічні композиції інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин для процесів обробки сталі» у вигляді лабораторних робіт «Потенціостатичні дослідження корозії сталі у фоновому розчині» та «Потенціостатичні дослідження корозії сталі з використанням інгібіторів» з дисципліни «Корозія матеріалів» використовується у навчальному процесі Національного авіаційного університету, Факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій, кафедри хімії та хімічної технології.

Назва результату НДР, що упроваджується	Форма упровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторної роботи та ін.)	Ефект від упровадження
1	2	3
Робочий навчальний план № НБ-3-161-1/16. Дисципліна 2.2.10. Корозія матеріалів. Лабораторні роботи: «Потенціостатичні дослідження корозії сталі у фоновому розчині»; «Потенціостатичні дослідження корозії	Використовується під час викладання навчальної дисципліни «Корозія матеріалів» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»	Постановка лабораторних робіт формує у студентів навички цілеспрямованого створення ефективних композицій інгібіторів синергічної дії, які забезпечують повний захист сталі від корозії в нейтральних водно-сольових розчинах.

1	2	3
сталі з використанням інгібіторів».		Використовуючи метод зняття потенціостатичних поляризаційних кривих визначається протяжність зони пасивації і густина струму повної пасивації, які характеризують наявність пасивного стану металу. Лабораторні робота є інструментом підвищення рівня підготовки фахівців.

В.о. декан ФЕБІТ

Завідувач кафедри хімії та

хімічної технології ФЕБІТ

Професор кафедри хімії та

хімічної технології ФЕБІТ

Асистент кафедри хімії та хімічної
технології ФЕБІТ



В.Л. Чумак



А.Г. Галстян



В.М. Ледовських



С.В. Левченко